



Ricardo Jorge Gonçalves Rosa

Licenciatura em Ciências da Engenharia Química e
Bioquímica

**Estudo da Aplicação de Osmose
Inversa ao Tratamento de Efluentes
Líquidos de um Complexo Fabril de
Adubos Azotados**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Engenheiro Francisco Farrusco, ADP-
Fertilizantes

Orientador: Engenheiro Alexandre Lopes Dias, ADP-
Fertilizantes

Co-orientador: Professor Doutor João Goulão Crespo,
Professor Doutor na Universidade Nova de Lisboa,
Faculdade de Ciências e Tecnologia

Júri:

Presidente: Professora Doutora Isabel Maria de Figueiredo Ligeiro da
Fonseca

Arguente: Professor Doutor Svetlozar Gueorguiev Velizarov

Vogal: Engenheiro Francisco Carlos Paiva Raposo Farrusco



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Março 2014

**Estudo da Aplicação de Osmose Inversa ao Tratamento de Efluentes Líquidos de um
Complexo Fabril de Adubos Azotados**

© Copyright, 2014, Ricardo Jorge Gonçalves Rosa, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa e Universidade Nova de Lisboa. Todos os direitos reservados.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

Em primeiro lugar quero agradecer à Engenheira Alexandra Del Negro e à Professora Doutora Ana Maria Ramos pela oportunidade de realização do meu estágio curricular na empresa ADP-Fertilizantes, com o principal objetivo de desenvolver a minha dissertação de mestrado.

Um agradecimento muito especial ao Engenheiro Francisco Farrusco e Engenheiro Alexandre Lopes Dias pelos conhecimentos transmitidos, acompanhamento, compreensão e orientação durante o meu estágio curricular.

À Engenheira Dora Lopes e analista Manuela Sousa pelo material fornecido e apoio na realização das análises efetuadas na ADP-Fertilizantes.

Ao Professor Doutor João Crespo pelo apoio e orientação prestada durante o desenvolvimento da minha dissertação de mestrado.

À Engenheira Carmo Fraga pela orientação prestada na primeira parte do estudo, na realização dos ensaios de recirculação total e de concentração na Faculdade de Ciências e Tecnologias.

À Engenheira Rita Valério e Mafalda Cadima pela orientação e motivação prestadas durante os ensaios realizados durante a segunda parte do meu estudo.

À minha namorada, Ana Margarida Dias e aos meus pais, pela compreensão, apoio e motivação demonstrado durante a elaboração da minha dissertação de mestrado.

Aos meus amigos, pela força e motivação transmitida nos bons e nos maus momentos.

Resumo

Neste trabalho procedeu-se à recuperação de um efluente de lavagem importante da unidade produtora de nitrato de cálcio da ADP-Fertilizantes, utilizando como processo de separação a osmose inversa numa primeira parte para concentrar o efluente e na segunda parte para purificar a água utilizada durante a geração do efluente.

Para simular o efluente, preparou-se uma solução de nitrato de cálcio e realizaram-se dois ensaios de recirculação total. Um foi realizado à água utilizada na preparação da solução e outro à solução, e verificou-se para os dois ensaios que durante o tempo de operação, o fluxo de permeado e a pressão de operação mantiveram-se constantes, indicando estabilidade do sistema e uma boa seletividade da membrana.

Efetuuou-se o estudo do processo de osmose inversa para concentrar a solução de nitrato de cálcio realizando-se um ensaio em modo de concentração. Durante o tempo de operação o fluxo de permeado foi diminuindo linearmente ao longo do tempo e obteve-se um fator de concentração de 2,14 e uma percentagem de azoto final experimental de 2,28%. A concentração da solução ficou limitada pela pressão osmótica elevada.

Realizou-se um segundo estudo de recirculação total para três tipos de água presentes na unidade fabril. O fluxo específico de permeado manteve-se constante para a água do furo JK-1 e água da rede de incêndios, enquanto a água de 2º circuito apresentou uma ligeira diminuição do fluxo ao longo do ensaio, indicando uma possível perturbação da membrana. Relativamente à remoção de cloretos obteve-se uma rejeição global aparente de 99% para a água da rede de incêndios e 2º circuito, e uma rejeição global aparente de 93% para a água de furos.

Palavras-chave: Concentração do efluente, nitrato de cálcio, fluxo de permeado, percentagem de azoto, recirculação total, remoção de cloretos.

Abstract

This work is related to the recover of an important wash effluent from the production unit of calcium nitrate of ADP-Fertilizantes, using the reverse osmosis as separation process in the first part to concentrate the wash effluent and the second part to purify the water used for generating the effluent.

To simulate the effluent, a calcium nitrate solution was prepared, then two studies were performed for the full recirculation. One to the water used to prepare the solution and other one for the calcium nitrate solution, and it was found that over time, the permeate flux and the operation pressure remained constant, indicating stability of the system and a good selectivity of the membrane.

A study was conducted for the reverse osmosis process to concentrate the calcium nitrate solution by performing a test in concentration mode. During the operation time, the permeate flux was decreased linearly over time and a concentration factor of 2,14 was achieved and a final percentage of total nitrogen of 2,28 %. The concentration of the solution was limited by high osmotic pressure.

A second study was conducted for the full recirculation of the three different type of water present at the plant. The permeate flux remained constant for the JK-1 water and for the fire network water, while the second circuit water showed a little decrease of the flux throughout the test, indicating a possible perturbation of the membrane. Relatively to the removal of chlorides apparently a global rejection of 99% was obtained for the fire network water and second circuit water, and an apparent global rejection of 93% for JK-1 water.

Keywords: The effluent concentrations, calcium nitrate solution, permeate flux, total nitrogen percentage, full recirculation, removal of chlorides.

Índice

Agradecimentos	III
Resumo	V
Abstract.....	VII
Índice	IX
Índice de Figuras	XI
Índice de Tabelas	XIII
Lista de Abreviaturas	XV
1 Introdução	1
1.1 Estado-da-arte.....	4
1.2 Motivação.....	9
1.3 Processos de separação por membranas.....	10
1.4 Objetivos	19
2 Materiais e Métodos	21
2.1 Materiais.....	21
2.2 Instalação laboratorial	24
2.3 Procedimento de execução	26
2.4 Métodos analíticos.....	29
3 Resultados e Discussão	33
3.1 Concentração da solução de nitrato de cálcio	33
3.2 Purificação dos diferentes tipos de água utilizados na ADP-Fertilizantes	47
4 Conclusões e Trabalho Futuro	57
5 Referencias Bibliográficas.....	61
6 Anexos	63
Anexo I – Cálculo da pressão osmótica total da solução preparada.....	63
Anexo II - Análises efetuadas pelo laboratório da ADP-Fertilizantes referente à solução de nitrato de cálcio preparada com uma concentração de 77,55 g.L ⁻¹	64
Anexo III - Análises realizadas no laboratório da ADP-Fertilizantes relativamente à água da rede de incêndios recolhida no dia 9 de outubro de 2013	65

Anexo IV - Análises realizadas no laboratório da ADP-Fertilizantes relativamente aos três tipos de água presente na unidade fabril recolhidas no dia 12 de novembro de 2013	66
Anexo V – Determinação da permeabilidade hidráulica da membrana antes e depois de cada ensaio	67
Anexo VI – Cálculo da permeabilidade e resistência total da membrana durante o ensaio de concentração.....	72
Anexo VII – Determinação da rejeição aparente do ensaio de concentração.....	73
Anexo VIII – Determinação da rejeição ao ião amónio.....	74
Anexo IX – Determinação da “rejeição aparente” durante os ensaios de recirculação total para os diferentes tipos de água.....	75

Índice de Figuras

Figura 1.1 - Tendência do crescimento da população mundial (UNIDO & IFDC, 1998).....	1
Figura 1.2 – Fluxograma simplificado da unidade fabril de adubos de Alverca	3
Figura 1.3 - Esquema sintético referente à unidade de produção de nitrato de cálcio.....	4
Figura 1.4 – Fotografia do granulador da unidade produtora de nitrato de cálcio	5
Figura 1.5 – Fotografia do tanque que contem a água da rede de incêndios	9
Figura 1.6 - Representação do esquema de duas fases separadas por uma membrana adaptado de Mulder, (1996)	10
Figura 1.7 – Capacidade de separação dos processos de separação utilizando como força motriz a diferença de pressão (Fritzmman, Löwenberg, Wintgens, & Melin, 2007).....	11
Figura 1.8 - Diagrama esquemático do processo de osmose inversa adaptado de Kucera, (2010)	12
Figura 1.9 – Vários tipos de resistência ao transporte de massa através da membrana que podem ocorrer nos processos onde a força motriz é a diferença de pressão adaptado de Mulder, (1996)	15
Figura 1.10 – Diagrama sobre os fatores que limitam o processo de osmose inversa (Fritzmman et al., 2007)	16
Figura 1.11 – Filtração de fluxo tangencial adaptado de Kucera, (2010)	17
Figura 1.12 – Esquema sintético de osmose inversa.....	17
Figura 2.1 - Módulo SEPA* CF II da GE Water & Process Technologies (GE Water & Process Technologies, 2009).....	23
Figura 2.2 – Diagrama Processual do sistema de osmose inversa em modo de recirculação total	25
Figura 2.3 – Diagrama processual do sistema de osmose inversa em modo concentração	25
Figura 2.4 – Constituição do corpo da célula adaptado de GE Water & Process Technologies, (2009).....	26
Figura 3.1 - Ensaios de recirculação total da água da rede de incêndios e da solução de nitrato de cálcio.....	33
Figura 3.2 – Fluxo específico de permeado em função do fator de concentração.....	37
Figura 3.3 – Permeabilidade hidráulica da membrana em função do fator de concentração.....	38
Figura 3.4 – Resistência total da membrana durante o ensaio de concentração	39
Figura 3.5 – Evolução da condutividade da alimentação ao longo do ensaio de concentração ...	40
Figura 3.6 – Evolução da condutividade do permeado ao longo do ensaio de concentração	40
Figura 3.7 – Evolução da concentração do ião amónio no permeado e concentrado durante o ensaio de concentração.....	41

Figura 3.8 – Percentagem de rejeição aparente de amônio durante o ensaio de concentração	42
Figura 3.9 – Fluxo específico de permeado em função do tempo de operação relativamente à água do furo JK-1.....	47
Figura 3.10 – Resistência da membrana durante o ensaio de recirculação total relativo à água do furo JK-1	48
Figura 3.11 – Fluxo específico de permeado relativo ao ensaio de recirculação total da água da rede de incêndios.....	49
Figura 3.12 – Resistência da membrana durante o ensaio de recirculação total da água da rede de incêndios	49
Figura 3.13 – Fluxo específico de permeado referente ao ensaio de recirculação total com água do 2º circuito	50
Figura 3.14 – Resistência da membrana durante o ensaio de recirculação total da água de 2º circuito	51
Figura 3.15 – Condutividades relativas às alimentações dos três ensaios realizados	52
Figura 3.16 – Condutividades relativas ao permeado obtido em cada ensaio realizado.....	52
Figura 3.17 – “Rejeição aparente” obtida para os diferentes tipos de água	53
Figura 3.18 – Concentração de ião cloreto nas amostras de alimentação recolhidas durante os vários ensaios	54
Figura 3.19 – Concentração de ião cloreto nas amostras de permeado recolhidas durante os vários ensaios	55
Figura 3.20 – Percentagem de rejeição de ião cloreto durante os vários ensaios	55
Figura 4.1 - Esquema de recolha de efluentes das lavagens U-1000	58

Índice de Tabelas

Tabela 1.1 – Aplicações do processo de osmose inversa adaptado de Singh, (2006)	6
Tabela 1.2 – Classificação dos processos de membrana de acordo com a sua força motriz adaptado de Mulder, (1996)	10
Tabela 1.3 – Características gerais dos módulos membranares de Osmose Inversa adaptado de Winston & Kamalesh, (1992).....	18
Tabela 2.1 – Valores obtidos pelo laboratório da ADP-Fertilizantes da amostra recolhida durante a lavagem do granulador	21
Tabela 2.2 – Valores teóricos da solução de nitrato de cálcio preparada	22
Tabela 2.3 - Características de Módulo SEPA* CF II (GE Water & Process Technologies, 2009)	23
Tabela 2.4 – Características da membrana SW30 HR adaptado de Dow Water & Process Solutions	24
Tabela 3.1 – Análise das condutividades relativas aos ensaios de recirculação total	35
Tabela 3.2 - Análise quantitativa de ião amónio relativo aos ensaios de recirculação total	35
Tabela 3.3 – Análise quantitativa de ião nitrato relativo aos ensaios de recirculação total	36
Tabela 3.4 – Análise global do ião amónio	42
Tabela 3.5 – Análise global do ião nitrato	43
Tabela 3.6 – Análise global do cálcio.....	43
Tabela 3.7 – Tabela resumo relativa às determinações efetuadas na Faculdade de Ciências e Tecnologias	44
Tabela 3.8 - Análises realizadas no laboratório da ADP-Fertilizantes relativamente ao ensaio em modo de concentração	45
Tabela 3.9 – Rejeição global aparente do ião cloreto para os diferentes tipos de água	56
Tabela 6.1 – Determinação da permeabilidade hidráulica e da resistência da membrana com a água da rede e com a água da rede de incêndios.....	67
Tabela 6.2 – Determinação da permeabilidade hidráulica da membrana antes e depois do ensaio de recirculação total com a água da rede de incêndios	67
Tabela 6.3 – Determinação da permeabilidade hidráulica da membrana antes e depois do ensaio de recirculação total com a solução de nitrato de cálcio	68
Tabela 6.4 - Determinação da permeabilidade hidráulica da membrana antes e depois do ensaio de concentração com a solução de nitrato de cálcio	68
Tabela 6.5 – Determinação da permeabilidade hidráulica da membrana depois da lavagem com água durante a noite	69
Tabela 6.6 – Determinação da permeabilidade hidráulica e resistência da membrana.....	69

Tabela 6.7 – Determinação da permeabilidade hidráulica da membrana após o ensaio de recirculação total da água do furo JK-1	70
Tabela 6.8 – Determinação da permeabilidade hidráulica da membrana antes e depois do ensaio de recirculação total da água da rede de incêndios	70
Tabela 6.9 - Determinação da permeabilidade hidráulica da membrana antes e depois do ensaio de recirculação total da água de 2º Circuito.....	71
Tabela 6.10 – Cálculo da permeabilidade e resistência da membrana durante o ensaio	72
Tabela 6.11 – Determinação da “rejeição aparente”	73
Tabela 6.12 – Determinação da rejeição ao ião amônio	74
Tabela 6.13 – Determinação da “rejeição aparente” para a água de furos	75
Tabela 6.14 – Determinação da “rejeição média e global” da água de furos	75
Tabela 6.15 – Determinação da “rejeição aparente” para a água da rede de incêndios.....	76
Tabela 6.16 – Determinação da “rejeição média e global” da água da rede de incêndios.....	76
Tabela 6.17 – Determinação da “rejeição aparente” para a água de 2º circuito	77
Tabela 6.18 – Determinação da “rejeição média e global” da água de 2º circuito	77

Lista de Abreviaturas

Abreviatura	Nome completo	Unidade
UFAA	Unidade fabril de adubos de Alverca	-
NPs	Adubo composto por azoto e fósforo	-
NPKs	Adubo composto por azoto, fósforo e potássio	-
U-1000	Unidade produtora de nitrato de cálcio	-
NCa	Nitrato de cálcio	-
Π	Pressão osmótica	Bar
Ci	Concentração da substância dissolvida	g.L^{-1}
Mi	Massa molecular da substância dissolvida	g.mol^{-1}
R	Constante dos gases perfeitos	$\text{L.bar.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
T	Temperatura absoluta	K
J_v	Fluxo de permeado	$\text{L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$
ΔP	Diferença de pressão através da membrana	Bar
$\Delta \Pi$	Diferença da pressão osmótica através da membrana	Bar
L	Permeabilidade da membrana à solução	$\text{L.m}^{-2}.\text{bar}^{-1}.\text{h}^{-1}$
L_p	Permeabilidade hidráulica da membrana	$\text{L.m}^{-2}.\text{bar}^{-1}.\text{h}^{-1}$
R_m	Resistência hidráulica da membrana	m^{-1}
μ	Viscosidade absoluta do permeado	Bar.h
R_{Total}	Soma das resistências totais presentes na membrana	m^{-1}
C_0	Concentração na alimentação	g.L^{-1}
C_P	Concentração no permeado	g.L^{-1}
$F_{\text{Concentração}}$	Fator de concentração ou fator de redução de volume	-
V_A	Volume da alimentação	L
V_P	Volume de permeado	L

1 Introdução

O rápido crescimento da população mundial tem tido como consequência um grande aumento na procura de produtos agrícolas, de modo a assegurar a sua alimentação. Com o crescimento da população, a agricultura vê-se obrigada a maximizar a sua produção de alimentos. Observando a figura 1.1, estima-se que a população mundial em 2050 seja aproximadamente de $11,5 \times 10^9$ (UNIDO & IFDC, 1998) o que implica que a agricultura terá de desenvolver técnicas especializadas para aumentar a produção e eficiência da produção de alimentos.

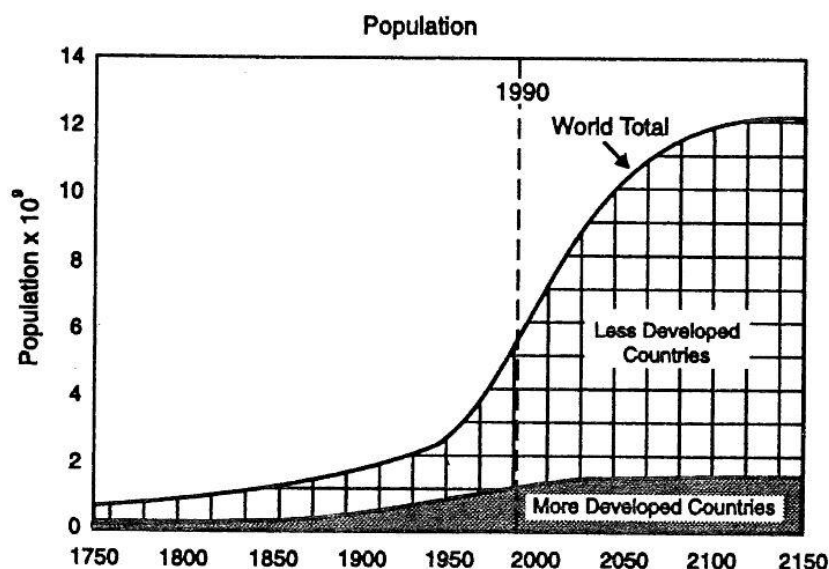


Figura 1.1 - Tendência do crescimento da população mundial (UNIDO & IFDC, 1998)

Uma consequência do aumento da atividade agrícola é a necessidade de fornecer uma quantidade adequada de nutrientes, de modo a compensar os que são removidos pelas culturas para o seu desenvolvimento, mantendo assim a fertilidade dos solos agrícolas. Este aspeto é tanto mais importante quanto à área de terrenos aráveis capazes de sustentar uma agricultura desenvolvida é limitada.

Os nutrientes necessários para o crescimento sustentado de plantas são fornecidos pelos fertilizantes minerais produzidos pela indústria de fertilizantes químicos, consistidos essencialmente em compostos de três elementos: azoto (nitrato, amónio e ureia), fósforo (fosfatos solúveis) e potássio. As necessidades de carbono, oxigénio e hidrogénio são cobertas por fontes naturais: água e dióxido de carbono atmosférico.

Outros elementos, como o cálcio, enxofre, magnésio, e micronutrientes como o boro, ferro, zinco e outros, são também fornecidos pelos fertilizantes minerais, de acordo com as necessidades próprias de cada cultura e cada solo.

A indústria dos fertilizantes minerais tem assim vários segmentos complementares, envolvendo produtos intermédios e produtos finais:

- Fertilizantes azotados, com base na produção de amoníaco a partir de azoto atmosférico. Compreende a produção de ureia, ácido nítrico, nitrato de amónio, adubos nitricoamoniacaais (misturas de nitrato de amónio com calcário ou dolomite) e nitrato de cálcio;
- Fertilizantes fosfatados, com base na fosforite (minério de fosfato de cálcio). Compreende a produção de ácido fosfórico e superfosfatos (formas solúveis do fosfato de cálcio);
- Fertilizantes potássicos. Consiste na extração e beneficiação de cloreto e sulfato de potássio.
- Fertilizantes compostos (NPs/NPKs). Consiste na produção de fertilizantes contendo mais do que um nutriente, por reação (exemplo: ácido fosfórico com amoníaco), ou mistura.

A ADP Fertilizantes, empresa portuguesa pertencente ao grupo espanhol Fertiberia, possui três unidades fabris em Portugal: Alverca, Lavradio (ambas produzindo fertilizantes azotados), e Setúbal, que produz fertilizantes fosfatados e compostos.

A unidade fabril de Alverca, onde decorreu o presente estágio, compreende as produções de ácido nítrico, nitrato de amónio, adubos nitricoamoniacaais, nitrato de cálcio e adubos líquidos claros representados no fluxograma simplificado na figura 1.2.

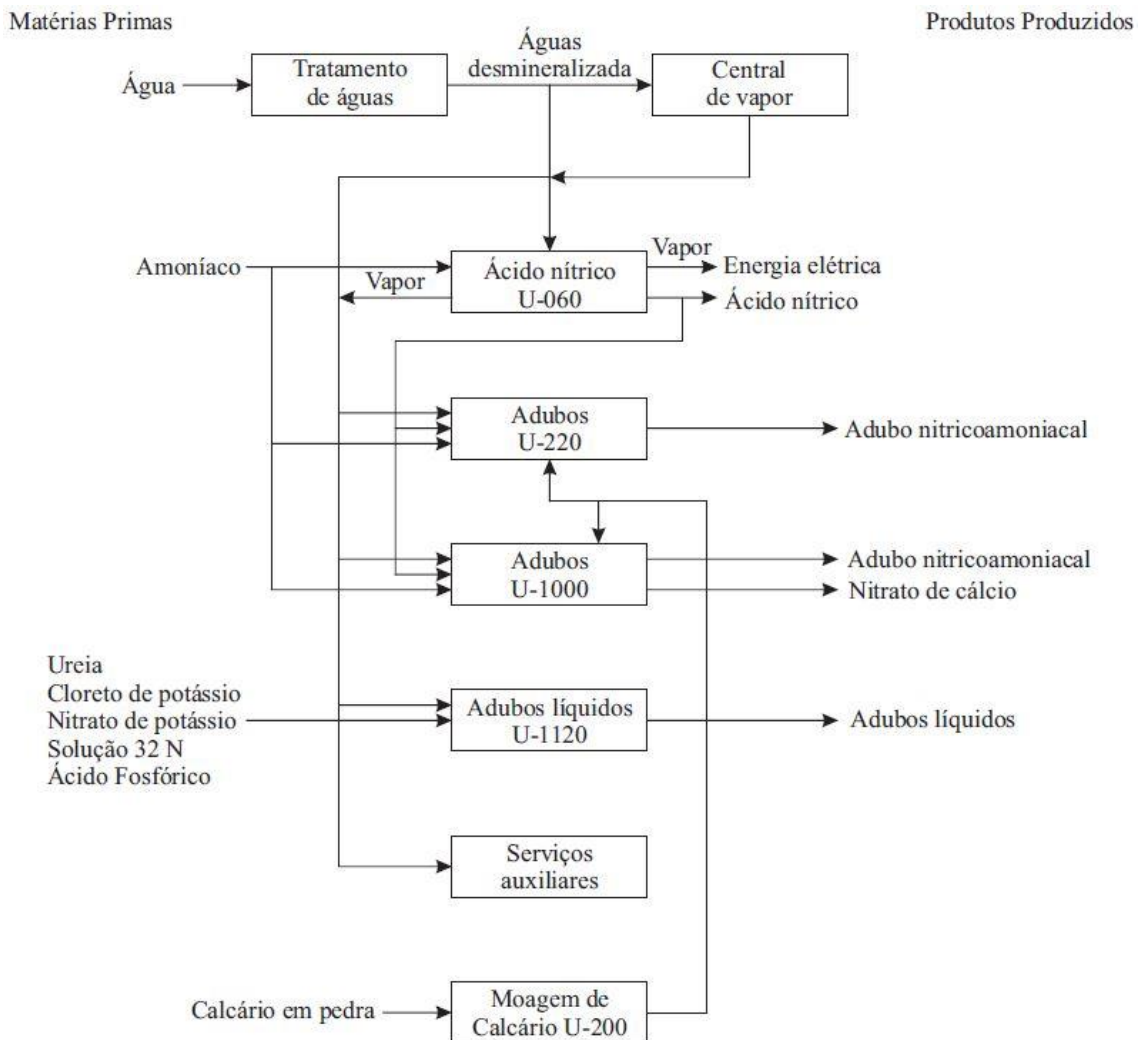


Figura 1.2 – Fluxograma simplificado da unidade fabril de adubos de Alverca

Tal como em todos os processos industriais, estas produções geram efluentes que têm de ser minimizados e sujeitos a tratamento ou reutilizados no processo produtivo.

Relativamente aos efluentes gerados, os próprios processos já incluem o seu tratamento e reutilização, como por exemplo, tratamentos catalíticos de efluentes gasosos na fábrica de ácido nítrico, e utilização de condensados de processo da produção de nitrato de amónio na fábrica de ácido nítrico.

As dificuldades colocam-se sobretudo nos efluentes resultantes das lavagens de equipamentos, na sequência de paragens da instalação para operações de manutenção, uma vez que se trata de efluentes esporádicos que não se integram nos balanços de massa dos processos no seu estado estacionário.

1.1 Estado-da-arte

O aproveitamento dos efluentes gerados pelas unidades industriais tem um importante contributo tanto a nível económico, como a nível ambiental. Muitos efluentes gerados pelas unidades industriais possuem compostos que são desperdiçados e que podem ser aproveitados. Maioritariamente, o custo de recuperação de compostos de interesse dos efluentes é muito elevado devido à complexidade e diversidade dos compostos dissolvidos e envolvem técnicas de separação complexas que tornam o seu aproveitamento pouco viável economicamente.

Uma das grandes vantagens, além do aproveitamento de compostos importantes nas várias etapas do processo é a diminuição da carga poluente que é enviada para o exterior das unidades fabris. Atualmente as empresas estão obrigadas a cumprir limites impostos pelas suas licenças ambientais e o tratamento dos efluentes internamente corresponde a um custo muito elevado e economicamente não viável.

Os efluentes gerados pela ADP-Fertilizantes são originados a partir de lavagens dos equipamentos das diferentes unidades produtivas.

A empresa além de assegurar a descarga dos efluentes industriais e domésticos, pretende valorizar o efluente originado a partir das lavagens efetuadas aos equipamentos da unidade produtora de nitrato de cálcio. Esta unidade produtiva é constituída essencialmente pelas seguintes etapas:

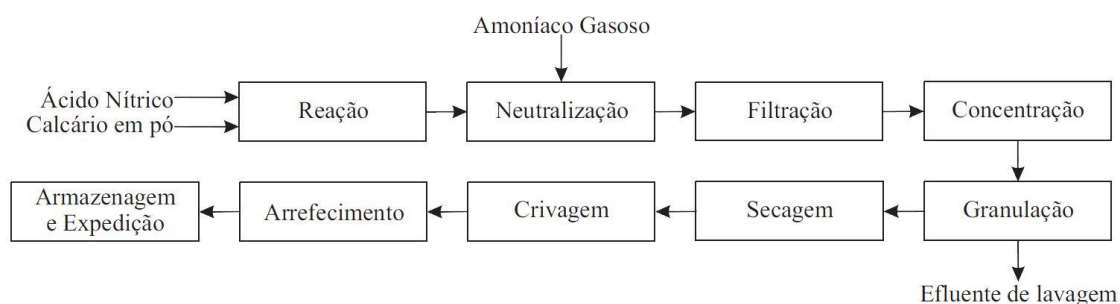


Figura 1.3 - Esquema sintético referente à unidade de produção de nitrato de cálcio

Tendo em atenção o esquema representado na figura 1.3 e observando os consumos de água registados nas folhas de turno, quando a granulação é obrigada a parar, é utilizado um volume considerável de água da rede de incêndios para efetuar a lavagem do equipamento. A água utilizada na lavagem do granulador, é uma água originada a partir das purgas de água do circuito de refrigeração da fábrica de adubos e da fábrica de ácido nítrico.

Sabe-se que o efluente originado durante a lavagem apresente uma carga muito significativa de nitratos e azoto amoniacal que neste momento não são aproveitados. O aproveitamento deste

efluente no processo produtivo originaria uma redução dos teores de azoto amoniacal e de nitratos no efluente final, assim como a valorização no processo produtivo.



Figura 1.4 – Fotografia do granulador da unidade produtora de nitrato de cálcio

O efluente apenas é gerado quando a etapa de granulação é obrigada a parar devido a algum problema com o equipamento. Em média, o granulador é obrigado a parar uma vez por mês e são utilizados aproximadamente 40 m³ de água em cada lavagem.

Para evitar a emissão destes efluentes nas águas residuais, têm de ser armazenados e reaproveitados por reintrodução gradual nos processos ou envio para o exterior (unidade fabril de Setúbal), onde há consumo de água de granulações podendo conter carga de nutrientes.

Para facilitar a reutilização dos efluentes de lavagem existem dois aspetos importantes:

- Maximizar a sua concentração, de modo a não prejudicar o balanço de água dos processos com introdução de correntes demasiado diluídas;
- Dispor de uma água com baixo teor de contaminantes, por exemplo cloretos, uma vez que a água que se utiliza para as lavagens resulta da própria purga de circuitos de refrigeração.

Para concentrar soluções, podem-se utilizar os seguintes métodos:

- Evaporação;
- Processos de separação utilizando membranas.

A evaporação é uma técnica usada para concentrar soluções aquosas, que envolve a remoção de água da solução. A solução é submetida a uma temperatura suficientemente alta para evaporar o solvente obtendo assim uma solução concentrada (McCabe, Smith, & Harriott, 1993).

Existem vários processos de separação por membranas. A escolha dos vários processos depende do tamanho e do tipo de partículas dissolvidas na solução, da força motriz e do tipo de membrana utilizada (Mulder, 1996).

O avanço no tratamento de água através de tecnologia de membranas tem sido muito aplicado na produção de água potável a partir da água do mar e de recursos de água salobra em regiões do mundo onde existe falta de água doce. Ao mesmo tempo, as aplicações por membranas abriram novas oportunidades relativamente ao tratamento de recursos de águas contaminadas, tratamento municipal e industrial de águas contaminadas através da recuperação de água e reutilização na indústria. Existe ainda um interesse significativo na recuperação de efluentes nas unidades industriais, ou porque apresentam efluentes com compostos perigosos para o ambiente ou porque a sua reciclagem é economicamente atrativa (Karabelas et al., 2001).

Aproximadamente 50% dos sistemas de osmose inversa instalados são utilizados para dessalinização de água salobra e água do mar, 40 % para produção de água ultrapura destinada à indústria eletrónica, farmacêutica e indústrias de geração de energia. Apenas 10% é usada em pequenos nichos como o controlo de poluição e processamento de alimentos (Baker, 2012).

Tabela 1.1 – Aplicações do processo de osmose inversa adaptado de Singh, (2006)

Industria	Aplicações
Dessalinização	Produção de água potável a partir da água do mar e águas salobras
Água ultrapura	Indústria de semicondutores
Elevada pureza de água	Farmacêutica
	Usos médicos
	Bebidas
Utilidades; geração de energia	Água de alimentação de caldeiras
Indústria de processos químicos	Reutilização de água
	Reutilização de água de efluente
	Separação da água de compostos orgânicos
	Separação de misturas de líquidos orgânicos
Metais e acabamento de metais	Redução do tratamento de efluentes
	Reutilização e recuperação de metais
Processamento de alimentos	Processamento de produtos lácteos
	Concentração de adoçantes
	Processamento de sumos e bebidas
	Cerveja light e produção de vinho
Têxteis	Recuperação de químicos do tingimento e acabamento
	Reutilização de água
Papel e celulose	Eliminação de efluentes
	Reutilização de água

Biotecnologia / medicina	Recuperação de produtos fermentados e purificação
Perigos de efluentes	Remoção de compostos poluentes dos efluentes

Existem vários artigos que mencionam a utilização do processo de osmose inversa para concentrar sumos de fruta. O método tradicional utilizava temperaturas elevadas com o objetivo principal de remover a água dos sumos, mas a utilização de temperaturas elevadas influenciavam as características sensoriais e nutricionais devido à perda de compostos voláteis e vitaminas que são termossensíveis. O processo de osmose inversa melhorou o processo de concentração de sumos de fruta tanto a nível económico, como na preservação das características sensoriais e nutricionais do sumo (Jesus et al., 2007).

Katri, Eva, Virpi, Nora, & Mika, (2009), estudaram diferentes tipos de membranas de nanofiltração e osmose inversa para concentrar amónio e nitrato presente no efluente gerado da indústria de minério devido à frequente utilização de explosivos. O estudo permitiu concluir que a nanofiltração obteve uma pobre retenção de amónia, nitrato e cloretos, não sendo uma boa opção, mas a osmose inversa devido à sua elevada percentagem de rejeição demonstrou ser uma tecnologia apropriada para concentrar o efluente e obter uma boa qualidade de permeado.

Noworytaa, Koziolb, & Trusek-Holownia, (2003), estudaram a utilização da osmose inversa para purificar os condensados de uma unidade produtora de nitrato de amónio através de um sistema desenhado e construído pela UWATECH – Umwelt und Wassertechnik GmbH. O estudo teve como objetivo principal eliminar as descargas dos contaminantes para o ambiente e aumentar a eficiência económica na tecnologia de produção de nitrato de amónio. Após os três anos de operação obtiveram-se resultados muito bons encorajando a utilização de osmose inversa em outro tipo de plantas, como na indústria petroquímica.

Para recuperar e concentrar efluentes industriais a utilização de temperaturas elevadas não é uma solução economicamente aceitável, pois o gasto energético gasto a operar a temperaturas elevadas superaria a lucro obtido do reaproveitamento dos compostos. Com o desenvolvimento de processos de separação por membranas, onde a remoção de água do efluente não necessita de transferência de fase tornou-se economicamente viável a utilização deste processo para concentrar soluções.

A osmose inversa é uma opção muito viável, pois separa e concentra os compostos sem modificar a sua forma molecular. Em adição, o processo de membrana requer menos energia que outras alternativas pois não existe mudança de fase, o equipamento é compacto e tem a capacidade de operar em contínuo (Awadalla, Striez, & Lamb, 1994; Chang, 1996). Além das vantagens mencionadas, a osmose inversa apresenta as seguintes vantagens:

- Possui baixo custo de investimento;
- Baixo consumo energético;
- Aproveitamento de efluentes;
- Qualidade constante da água produzida;
- Taxa de rejeição superior a 99,4%.

As maiores desvantagens do processo de osmose inversa incluem o *fouling* da membrana e o custo associado à manutenção das membranas. O *fouling* da membrana é problema pertinente na tecnologia de membranas, especialmente no tratamento de água que contenham compostos orgânicos e impurezas inorgânicas. O custo de manutenção das membranas pode ser excessivo se ocorrer *fouling* excessivo das membranas, neste cenário a utilização de outros métodos tornar-se-á mais vantajosa. Tendo em conta que o maior custo na operação de separação de membranas por osmose inversa está associado ao *fouling* da membrana, tem-se desenvolvido membranas muito mais eficientes o que implicará um menor custo de operação (Fu, Cai, & Li, 2011).

As membranas de osmose inversa comerciais são formadas por acetato de celulose e por poliamidas aromáticas. As características mais importantes a ter em conta deste tipo de membranas na utilização de osmose inversa para um bom desempenho são (Kucera, 2010):

- Resistência térmica: a exposição a variações de temperatura a sua mobilidade poderá ser afetada, originada uma maior passagem de substâncias indesejáveis, diminuindo a seletividade da membrana;
- Resistência química: as membranas de osmose inversa estão sujeitas a ataques químicos de substâncias oxidantes que podem degradar as membranas e causar perda de seletividade;
- Resistência mecânica: a exposição das membranas de osmose inversa a grandes diferenças de pressão exige estabilidade mecânica para que não hajam ruturas ou fissuras.

Relativamente à utilização do processo de separação de osmose inversa para concentrar os efluentes de lavagens de unidades produtoras de fertilizantes, não existe literatura direcionada para o tratamento de efluentes de lavagens, mas existe relativamente ao aproveitamento de condensados de nitrato de amónia originados durante o processo produtivo (Karabelas et al., 2001; Noworyta et al., 2003) e ao aproveitamento de efluentes ácidos, ricos em iões fluoreto e fluorossilícico (Karabelas et al., 2001), apresentando muitos bons resultados para este processo de separação.

1.2 Motivação

O principal objetivo deste trabalho prende-se com o reaproveitamento e concentração do efluente originado a partir das lavagens do granulador da unidade produtora de nitrato de cálcio. Tendo em conta as inúmeras vantagens do processo de osmose inversa para concentrar soluções, procedeu-se ao estudo deste processo de separação para concentrar uma solução de nitrato de cálcio, representativa do efluente de lavagem originado da etapa de granulação do processo. Pretende-se utilizar as duas correntes originadas no processo de osmose inversa, nomeadamente a corrente de retido que possuirá a solução concentrada, assim como o permeado que poderá ser armazenado e utilizado numa próxima lavagem do granulador.

O efluente originado na lavagem do granulador representa uma solução de nitrato de cálcio com teor de azoto total variável, pois a concentração da solução depende da quantidade de adubo que se encontrava no momento da paragem da granulação, assim como da quantidade de água utilizada durante a lavagem. Tendo em conta este fator, foi preparada uma solução de nitrato de cálcio com base nos valores obtidos pelo laboratório, de uma amostra de efluente de lavagem recolhido durante a lavagem do granulador.

Um problema associado à utilização do processo de osmose inversa para concentrar, passa pela concentração de impurezas presentes na solução. Um composto que não se pretende concentrar que se encontra presente na solução após a lavagem do granulador é o ião cloreto. Encontra-se presente na água da rede de incêndios numa concentração variável de 300 a 600 mg/l o que impedirá posteriormente a introdução da solução de nitrato de cálcio concentrada no processo. Para evitar este problema procedeu-se na segunda parte do presente estudo à utilização do processo de osmose inversa para remover as impurezas presentes em três tipo de água que poderão ser utilizados em futuras lavagens da unidade produtora de nitrato de cálcio.



Figura 1.5 – Fotografia do tanque que contem a água da rede de incêndios

Além da quantidade de cloretos presente, pela fotografia anterior observa-se uma ligeira coloração verde. A água da rede de incêndios poderá ter na sua composição alguma matéria

orgânica que poderá ter consequências negativas na performance da membrana durante os ensaios de osmose inversa.

1.3 Processos de separação por membranas

Existem vários processos de separação que utilizam membranas, a microfiltração, a ultrafiltração, a nanofiltração, a osmose inversa, a eletrodialise, a pervaporação, a destilação por membranas, entre outros. Todos apresentam princípios e mecanismos de separação diferentes para diferentes problemas, mas o coração de qualquer um destes processos é a membrana (Mulder, 1996).

A membrana funciona como uma barreira semi-seletiva entre duas fases, estando otimizada para permitir uma passagem seletiva de um dos componentes presentes na alimentação. Na figura 1.7 encontra-se representado um esquema geral dos processos de separação com membranas. Como é evidente, a membrana funciona como uma barreira semi-seletiva para um dos compostos presentes na alimentação. Através da força motriz a membrana rejeita as moléculas laranjas, permitindo apenas a passagem das moléculas azuis para o permeado.

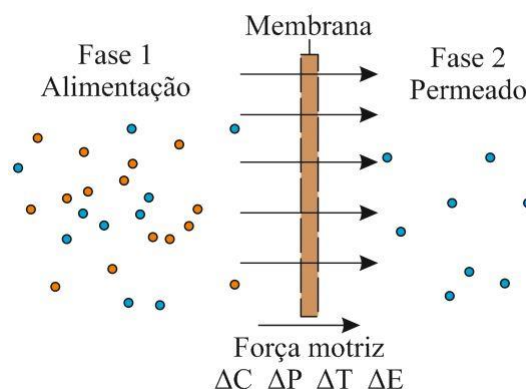


Figura 1.6 - Representação do esquema de duas fases separadas por uma membrana adaptado de Mulder, (1996)

Os processos de separação por membranas podem ser classificados tendo em conta o tamanho das partículas a separar e a força motriz. Na tabela seguinte encontram-se representados os vários processos de membrana separados tendo em conta a força motriz utilizada.

Tabela 1.2 – Classificação dos processos de membrana de acordo com a sua força motriz adaptado de Mulder, (1996)

Diferença de Pressão	Diferença de concentração	Diferença de temperatura	Diferença de potencial elétrico
Microfiltração	Pervaporação	Termo osmose	Eletrodialise
Ultrafiltração	Separação de gases	Destilação por membranas	Electro osmose
Nanofiltração	Permeação de vapor		
Osmose inversa	Diálise		

A microfiltração, a ultrafiltração, a nanofiltração e a osmose inversa são processos de separação por membranas que utilizam como força motriz a diferença de pressão. O que difere entre as diferentes técnicas de membrana mencionadas anteriormente é o tamanho das partículas separadas e as membranas utilizadas.

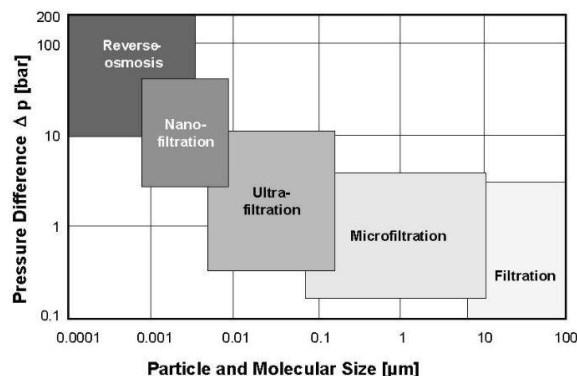


Figura 1.7 – Capacidade de separação dos processos de separação utilizando como força motriz a diferença de pressão (Fritzmann, Löwenberg, Wintgens, & Melin, 2007)

Na figura 1.7 encontra-se representado as capacidades de separação do processo de osmose inversa e de outros processos de separação que utilizam como força motriz a diferença de pressão.

O processo de separação de membranas escolhido para concentrar a solução de nitrato de cálcio, foi a osmose inversa, pois pretende-se concentrar a solução de nitrato de cálcio o máximo possível e utilizar a corrente gerada de permeado para armazenar e utilizar numa próxima lavagem.

A osmose inversa é um processo de separação por membranas que utiliza como força motriz o gradiente de pressão. Trata-se de um processo físico que consiste na passagem de solvente, normalmente água, através de uma membrana semipermeável. A pressão de operação depende da pressão osmótica da alimentação e terá de ser superior de modo a permitir a passagem de água da solução mais concentrada para a solução menos concentrada, sendo os sólidos dissolvidos da solução de maior concentração rejeitados e consequentemente a solução concentrada (Kucera, 2010).

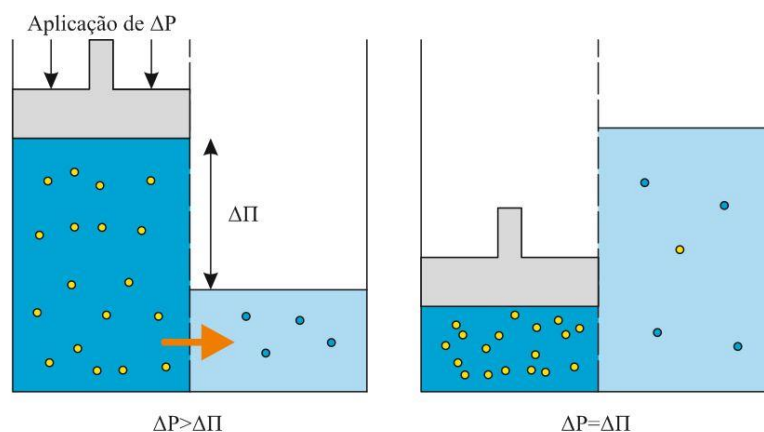


Figura 1.8 - Diagrama esquemático do processo de osmose inversa adaptado de Kucera, (2010)

No diagrama representado na figura 1.8 observam-se dois compartimentos separados por uma membrana semipermeável (linha a tracejado) e dois tipos de moléculas dissolvidas em cada um dos compartimentos (bolinhas amarelas e azuis). Por osmose natural a água presente na solução mais diluída atravessa a membrana para a solução mais concentrada até se obter concentrações iguais nos dois compartimentos. Se aplicarmos uma pressão, superior à pressão osmótica, a osmose ocorrerá no sentido inverso, como representado no diagrama anterior. Neste momento, a água presente na solução mais concentrada atravessará a membrana para a solução mais diluída até a pressão osmótica da solução do compartimento que possui a solução mais concentrada ser igual à pressão exercida. No final obtém-se uma solução concentrada e uma solução muito diluída.

A pressão osmótica (Π) de uma solução pode ser calculada a partir da soma das pressões osmóticas de cada substância dissolvida na solução. A pressão osmótica de cada substância na solução é calculada tendo em conta a seguinte equação:

$$\Pi_i = \frac{C_i \times R \times T}{M_i} \quad (1)$$

Onde,

C_i Concentração da substância dissolvida em g.L^{-1}

M_i Massa molecular da substância dissolvida em g.mol^{-1}

R Constante dos gases perfeitos em $\text{L.bar.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

T Temperatura absoluta em Kelvin

O fluxo de permeado que atravessa a membrana (J_v), está diretamente relacionado com o gradiente de pressão e de concentração da membrana através da seguinte equação (Baker, 2012):

$$J_v = A \times (\Delta P - \Delta \Pi) \quad (2)$$

Onde,

ΔP Diferença de pressão através da membrana em bar

$\Delta \Pi$ Diferença da pressão osmótica através da membrana em bar

A Constante da permeabilidade da membrana à água

Se a pressão aplicada for baixa, $\Delta P < \Delta \Pi$, o fluxo de água flui através da membrana da concentração menor para a concentração maior por osmose. Para $\Delta P = \Delta \Pi$, não existe a ocorrência de fluxo, mas se a pressão aplicada for superior, $\Delta P > \Delta \Pi$, o fluxo de água fluirá da solução mais concentrada para a mais diluída.

Se a membrana for exposta apenas a água, então a equação de fluxo de permeado simplifica-se:

$$J_v = L_p \times \Delta P \quad (3)$$

Onde,

J_v Fluxo de água que atravessa a membrana em $L.m^{-2}.h^{-1}$

L_p Permeabilidade hidráulica da membrana em $L.m^{-2}.bar^{-1}.h^{-1}$

ΔP Diferença de pressão através da membrana em bar

A permeabilidade hidráulica da membrana depende da resistência da membrana e da viscosidade absoluta do permeado:

$$L_p = \frac{1}{R_m \times \mu_{H_2O}} \quad (4)$$

Onde,

L_p Permeabilidade hidráulica da membrana em $m.bar^{-1}.h^{-1}$

R_m Resistência hidráulica da membrana à permeação em m^{-1}

μ Viscosidade absoluta do permeado em $bar.h$

Para soluções a permeabilidade da membrana irá variar tendo em conta a resistência total exercida pela solução na membrana.

$$L = \frac{1}{R_{Total} \times \mu} \quad (5)$$

Onde,

L Permeabilidade da membrana à solução em m.bar⁻¹.h⁻¹

R_{Total} Resistência total da membrana à solução em m⁻¹

μ Viscosidade absoluta do permeado em bar.h

A resistência total simboliza a resistência da membrana, mais todas as resistências que possam existir durante o ensaio como por exemplo a resistência devido ao *fouling* da membrana.

O fluxo de sal (J_s), que atravessa a membrana é descrito pela seguinte equação (Baker, 2012):

$$J_s = B \times (C_0 - C_p) \quad (6)$$

Onde,

C₀ Concentração na alimentação g.L⁻¹

C_p Concentração no permeado em g.L⁻¹

B Constante da permeabilidade da membrana ao sal

Como a concentração do sal no permeado é muito inferior à concentração de sal na alimentação devido à elevada rejeição por parte da membrana, pode-se assumir C_p=0, e a equação anterior pode ser simplificada:

$$J_s = B \times C_0 \quad (7)$$

Tendo em conta as duas equações anteriores, observa-se que o fluxo de água é proporcional à pressão aplicada enquanto o fluxo de sal é independente da pressão, o que significa que a membrana é mais seletiva com o aumento de pressão. A seletividade é determinada tendo em conta o coeficiente de rejeição aparente de sal (R), definido como (Baker, 2012):

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_o} \right) \times 100 \quad (8)$$

Onde,

R Rejeição aparente em %

C_0 Concentração da substância dissolvida na alimentação em g.L^{-1}

C_p Concentração da substância dissolvida no permeado em g.L^{-1}

O fator de concentração ou fator de redução de volume é calculado tendo em conta o volume de permeado e da alimentação obtido durante os ensaios:

$$F_{\text{Concentração}} = \frac{V_A}{V_A - V_P} \quad (9)$$

Onde,

V_A Volume total da alimentação em L

V_P Volume de permeado em L

1.3.1 *Fouling* da membrana

A diminuição do fluxo de permeado, o aumento de pressão espontâneo durante os ensaios de osmose inversa poderá estar relacionada com o *fouling* da membrana. O fenómeno designado por *fouling* está associado ao bloqueio ou diminuição dos poros da membrana, assim como à formação lenta de uma camada fina na superfície da membrana que impedem a passagem das moléculas de solvente através da membrana (Richardson & Harker, 2002).

A diminuição de fluxo pode ser causada por fatores severos, como concentração por polarização, absorção, formação de uma camada fina na superfície da membrana. Todos estes fatores estão associados à adição de resistência no lado da alimentação da membrana, dificultando o transporte de solvente. Estes fenómenos dependem essencialmente dos processos e tratamento de membrana e do tipo de composição da alimentação (Mulder, 1996).

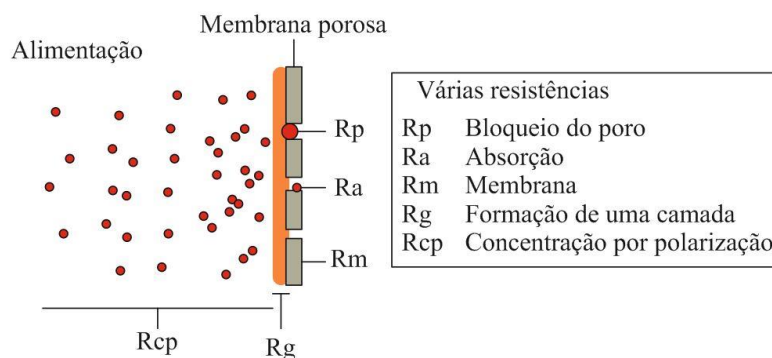


Figura 1.9 – Vários tipos de resistência ao transporte de massa através da membrana que podem ocorrer nos processos onde a força motriz é a diferença de pressão adaptado de Mulder, (1996)

Alguns tipos de resistência existentes no processo de osmose inversa encontram-se representados na figura anterior e contribuem para a resistência total da membrana. No caso ideal, a única resistência existente seria a resistência da membrana, R_m .

Existem ainda outros fatores a ter em conta que limitam a osmose inversa que se encontram representados na figura 1.10.

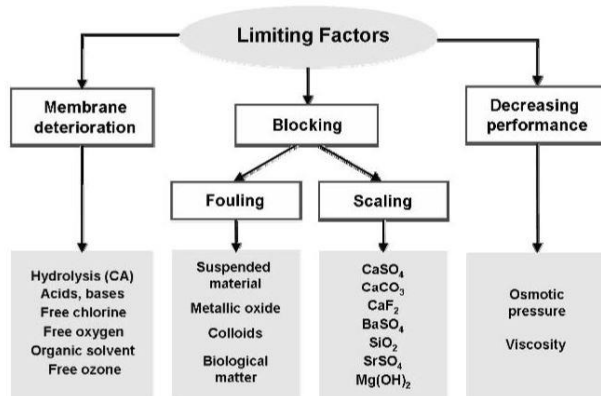


Figura 1.10 – Diagrama sobre os fatores que limitam o processo de osmose inversa (Fritzmann et al., 2007)

Além do *fouling* da membrana existem outros fatores limitantes do processo de osmose. A presença de oxidantes usados no pré-tratamento da alimentação de osmose inversa ou os químicos utilizados na lavagem de membranas são o importante grupo de químicos responsáveis pela danificação da membrana. A presença destes compostos pode oxidar a superfície da membrana e danificar a camada ativa (Fritzmann et al., 2007).

O *scaling* da membrana é causado pela supersaturação de compostos inorgânicos concentrados na alimentação. Estes sais supersaturados podem precipitar na superfície da membrana e originar uma camada fina que afetará o fluxo de permeado. As substâncias com maior tendência para precipitar e acumularem na superfície da membrana são o carbonato de cálcio, sulfato de cálcio, sulfato de bário e a sílica (Fritzmann et al., 2007).

Durante a operação de osmose inversa, o fluxo de permeado depende da resistência total existente na membrana, como é observado na equação seguinte:

$$J_v = \frac{(\Delta P - \Delta \Pi)}{\mu \times R_{Total}} \quad (10)$$

Do ponto de vista económico, a diminuição de fluxo do permeado tem uma influência negativa na operação, nomeadamente na produção de água potável a partir da dessalinização da água do mar, pois existirá uma diminuição da quantidade produzida. Uma forma de evitar a acumulação de sólidos na superfície da membrana passa pela utilização da filtração de fluxo tangencial.

1.3.2 Filtração de fluxo tangencial

Na filtração de fluxo tangencial, a alimentação de água passa tangencialmente sobre a superfície da membrana com um caudal relativamente elevado de modo a evitar a acumulação de sólidos na superfície. Devido a este fenómeno, este tipo de filtração origina duas correntes a partir de uma.

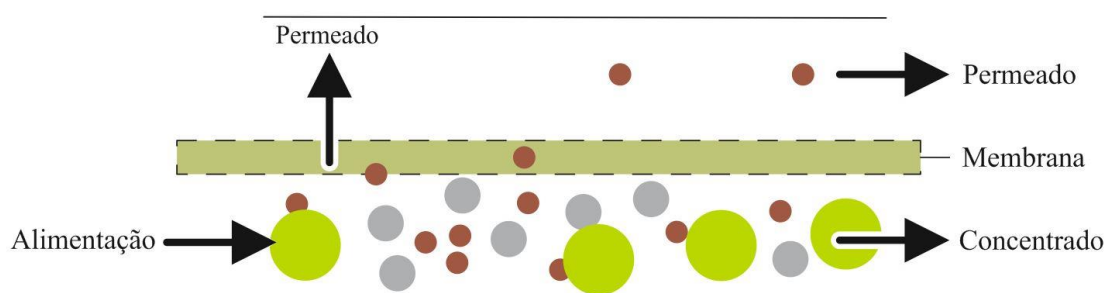


Figura 1.11 – Filtração de fluxo tangencial adaptado de Kucera, (2010)

Em teoria, o fluxo tangencial é uma operação contínua que mantém a superfície da membrana livre de incrustações e acumulações de sais, mas na prática este tipo de “lavagem” nem sempre é suficiente para prever todo o *fouling*. Periodicamente as membranas devem ser removidas dos módulos e o material acumulado na superfície da membrana removido através de lavagens (Kucera, 2010).

1.3.3 Diferentes tipos de módulos de membranas para osmose inversa

O módulo utilizado na operação de osmose inversa originará duas correntes denominadas de permeado e concentrado ou retido a partir de uma corrente, a alimentação (figura 1.12). A corrente de retido é constituída pelos sólidos rejeitados, dissolvidos na alimentação, e o permeado originado a partir da permeação de água isenta de sólidos dissolvidos através da membrana (Kucera, 2010).

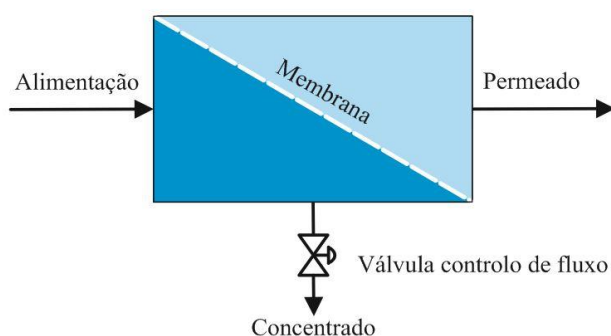


Figura 1.12 – Esquema sintético de osmose inversa

Comercialmente existem quatro tipos de módulos membranares que podem ser classificados com base na sua morfologia, e são eles o módulo espiral, o módulo de fibras ocas, tubular e de placa e caixilho. Na tabela 1.3 encontram-se representadas algumas características importantes dos diferentes módulos comerciais.

Tabela 1.3 – Características gerais dos módulos membranares de Osmose Inversa adaptado de Winston & Kamalesh, (1992)

Propriedade	Placa e caixilho	Tubular	Espiral	Fibras ocas
Custo de fabrico (\$USD.m⁻²)	[100-300]	[50-200]	[30-100]	[5-20]
Densidade de empacotamento típico (m².m⁻³)	500	70	800	6000
Caudal de alimentação requerido (m³.m⁻².s⁻¹)	[0,25 - 0,5]	[1 - 5]	[0,25 - 0,5]	[~0,005]
Queda de pressão na alimentação (kg.cm⁻²)	[3 - 6]	[2 - 3]	[3 - 6]	[0,1-0,3]
Tendência para ocorrer fouling da membrana	Moderado	Baixo	Alto	Alto
Facilidade de limpeza	Bom	Excelente	Mau	Mau
Tipo de filtração prévia	Filtração de 10 a 25 µm	Não é necessário	Filtração de 10 a 25 µm	Filtração de 5 a 10 µm
Despesa relativa	Alto	Alto	Baixo	Baixo

Os módulos industriais de membrana mais fabricados para osmose inversa são o módulo em espiral e de fibras ocas. Como é observado na tabela 1.3, a sua elevada densidade de empacotamento e o seu custo de fabrico baixo são os fatores que contribuem para uso excessivo deste tipo de módulos nas várias indústrias. O módulo de placa e caixilho e o módulo tubular são utilizados em pequenas aplicações onde a ocorrência de fouling da membrana é elevado, por exemplo, aplicações alimentares ou processamento de águas industriais contaminadas (Chaabane, Taha, Taleb Ahmed, Maachi, & Dorange, 2006).

1.4 Objetivos

O presente trabalho foi dividido em dois estudos. Na primeira parte do estudo, utilizou-se o processo de osmose inversa com o objetivo de determinar o limite máximo de concentração de uma solução de nitrato de cálcio representativa do efluente originado a partir da lavagem do granulador.

A segunda parte do trabalho consistiu na purificação de diferentes tipos de água presentes na UFAA através do processo de osmose inversa. Pretendeu-se remover as impurezas presentes nos diferentes tipos de água, mais especificamente os cloretos, para posteriormente armazenar e utilizar na lavagem do granulador da unidade produtora de nitrato de cálcio.

Se não se efetuar a remoção de cloretos, a solução concentrada de nitrato de cálcio não poderá ser reintroduzida no passo de concentração do processo produtivo, pois os cloretos presentes na solução foram concentrados a partir do processo de osmose inversa. A introdução de cloretos no decorrer do processo produtivo poderá provocar a corrosão dos equipamentos.

2 Materiais e Métodos

2.1 Materiais

Nesta secção, encontram-se mencionados os materiais necessários à elaboração dos diferentes testes deste estudo, nomeadamente a preparação da solução de nitrato de cálcio, a origem das águas utilizadas, a seleção do módulo de osmose inversa e da membrana.

2.1.1 Solução de nitrato de cálcio

A solução de nitrato de cálcio foi preparada tendo em conta os valores obtidos da análise do laboratório para a amostra recolhida durante a lavagem do granulador. Na tabela 2.1 encontram-se os valores determinados da amostra de lavagem do granulador.

Tabela 2.1 – Valores obtidos pelo laboratório da ADP-Fertilizantes da amostra recolhida durante a lavagem do granulador

Data	Amostra recolhida durante a lavagem do granulador			
	[NO ₃ ⁻] mg.l ⁻¹	[NH ₄ ⁺] mg.l ⁻¹	[N _{total}] mg.l ⁻¹	pH
11-09-2013	31499	6871	12457	6,9

Obteve-se um teor de azoto total de 12,46 g/l, que corresponde a uma percentagem de azoto total de 1,25 %.

Sabendo a quantidade de azoto total e a massa molecular do nitrato de cálcio, calculou-se a concentração de nitrato de cálcio necessária para simular os teores de azoto do efluente de lavagem.

MM (5Ca(NO₃)₂.NH₄NO₃.10H₂O) = 1080 g/mol

MM (N) = 14 g/mol

$$x \times \frac{12 \times 14}{1080} = 12 \text{ g.l}^{-1}, x = 77,14 \text{ gN.Ca.l}^{-1} \quad (11)$$

Observando a equação 11, o valor 12 corresponde ao número de átomos de azoto presentes na fórmula molecular de nitrato de cálcio e o 14 à massa molecular do átomo de azoto. Obteve-se uma concentração de nitrato de cálcio de 77,14 g/l para uma percentagem de azoto total de 1,2 %.

Foi preparada uma solução de nitrato de cálcio com um volume de 9 litros. A água utilizada para preparar a solução foi a água utilizada na lavagem do granulador, a água da rede de incêndios. Para 9 litros de solução pesou-se 697,91 gramas de nitrato de cálcio e obteve-se uma concentração teórica de 77,55 g/l de nitrato de cálcio. Na tabela 2.2, encontram-se calculados os

valores teóricos de cálcio, amónio e nitratos presentes na solução para a concentração teórica de 77,55 g/l.

Tabela 2.2 – Valores teóricos da solução de nitrato de cálcio preparada

C_{solução} em g.l⁻¹	[NO₃⁻] g.l⁻¹	[NH₄⁺] g.l⁻¹	[Ca²⁺] g.l⁻¹	% Total de N	Π (bar)
77,55	48,97	1,29	14,36	1,2	29,62

Com base nos valores teóricos mencionados na tabela 2.2, procedeu-se ao cálculo da pressão osmótica (equação 1) para cada espécie, que se encontram calculados no anexo I. Da soma das várias pressões osmóticas, resulta a pressão osmótica total da solução igual a 29,62 bar.

No anexo II encontram-se os valores das análises realizadas à solução de nitrato de cálcio preparada na ADP-Fertilizantes.

2.1.2 Diferentes tipos de água utilizados

Na primeira parte do presente estudo utilizou-se a água da rede de incêndios recolhida no dia 9 de outubro de 2013 para preparar a solução de nitrato de cálcio. Esta água é originada a partir das purgas do 2º circuito de refrigeração e pode apresentar várias alterações na sua composição. No anexo III, encontram-se as determinações efetuadas à água da rede de incêndios no laboratório da ADP-Fertilizantes. Esta análise detalhada foi realizada para verificar a presença de alguns compostos que podem ser prejudiciais à membrana, como por exemplo a sílica.

Na segunda parte do presente estudo, foram recolhidas uma amostra dos seguintes tipos de água da ADP-Fertilizantes:

- Água do furo JK-1
- Água da rede de incêndios
- Água do 2º circuito

A água do furo JK-1 corresponde à água de um dos furos presente na unidade fabril. A água da rede de incêndios como já foi referido anteriormente é originada a partir das purgas do 2º circuito de refrigeração e a água de 2º circuito corresponde à água que circula no circuito de refrigeração da fábrica de adubos e da fábrica de ácido nítrico. As análises realizadas no laboratório da ADP dos diferentes tipos de água encontram-se no anexo IV.

2.1.3 Seleção do módulo

Para a realização do trabalho experimental utilizou-se o módulo SEPA* CF II Membrane Cell da *GE Water & Process Technologies* disponibilizado pela Faculdade de Ciências e Tecnologias.



Figura 2.1 - Módulo SEPA* CF II da GE Water & Process Technologies (GE Water & Process Technologies, 2009)

O módulo é muito versátil e constitui uma ferramenta muito importante de estudo pois tem a capacidade de testar e selecionar as membranas que possuem uma performance superior para a operação exigida, nomeadamente a sua percentagem de rejeição, pressão de operação, caudal de alimentação. Possui ainda a vantagem de necessitar apenas de uma pequena quantidade de membrana para operar e ser de fácil substituição.

A tabela seguinte apresenta as excelentes características que este módulo possui para o estudo do processo de osmose inversa.

Tabela 2.3 - Características de Módulo SEPA* CF II (GE Water & Process Technologies, 2009)

Características Módulo SEPA* CF II	
Dimensões	16,5 x 21,3 x 5,0 cm
Pressão de operação	0 - 69 bar
Temperatura máxima de operação	177 °C
A_{efetiva} da membrana	0,0137 m ²
pH	Depende da membrana utilizada

2.1.4 Seleção da membrana

Relativamente à membrana, utilizou-se a membrana comercial SW30 HR do fabricante *The Dow Chemical Company*, pois o grande objetivo deste trabalho passa por concentrar o máximo possível na primeira parte e purificar na segunda parte, ou seja, pretende-se uma membrana com características de rejeição muito elevadas como pode ser observado na tabela 2.4.

Tabela 2.4 – Características da membrana SW30 HR adaptado de Dow Water & Process Solutions

Características Membrana SW30 HR	
Pressão de operação	Até 69 bar
Percentagem de rejeição NaCl	99.7%
Percentagem de rejeição CaCl ₂	99.8%
Percentagem de rejeição MgSO ₄	99.9%
pH a 25°C	2 < pH <12

2.2 Instalação laboratorial

2.2.1 Montagem experimental dos ensaios de osmose inversa

A instalação laboratorial de osmose inversa foi constituída pelos seguintes elementos:

- Módulo CF II Membrane Cell da *GE Water & Process Technologies*;
- Bomba de Alimentação de alta pressão Hydra-Cell Pump da *Wanner Engineering Inc.*;
- Conversor MOVITRAC® LTE-B da *SEW EURODRIVE*;
- Depósito de alimentação;
- Medidor de pressão;
- Permutador de calor;
- Termómetro;
- Balança;
- Recipiente para recolha do permeado.

2.2.1.1 Montagem experimental do estudo de osmose inversa em modo de recirculação total

Na figura seguinte encontra-se representado o esquema do diagrama processual do sistema de osmose inversa em modo recirculação total. Este sistema foi utilizado nas duas partes experimentais do estudo.

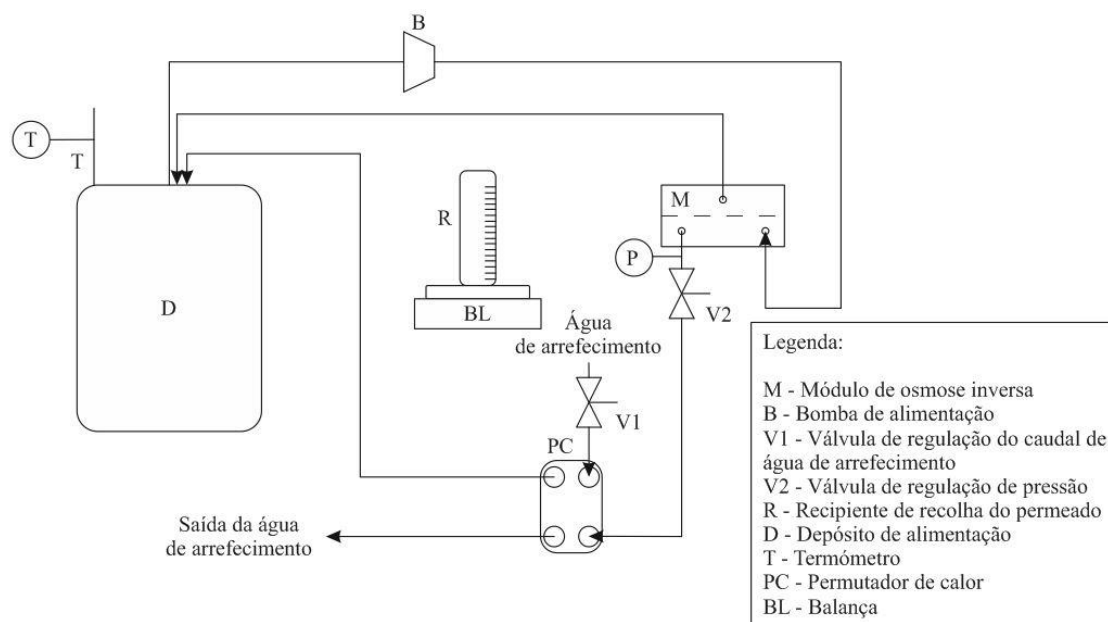


Figura 2.2 – Diagrama Processual do sistema de osmose inversa em modo de recirculação total

2.2.1.2 Montagem experimental do estudo de osmose inversa em modo de concentração

Na figura seguinte encontra-se representado o sistema de osmose inversa operado em modo de concentração. Este tipo de sistema apenas foi utilizado na primeira parte do trabalho, onde se pretendeu concentrar a solução de nitrato de cálcio.

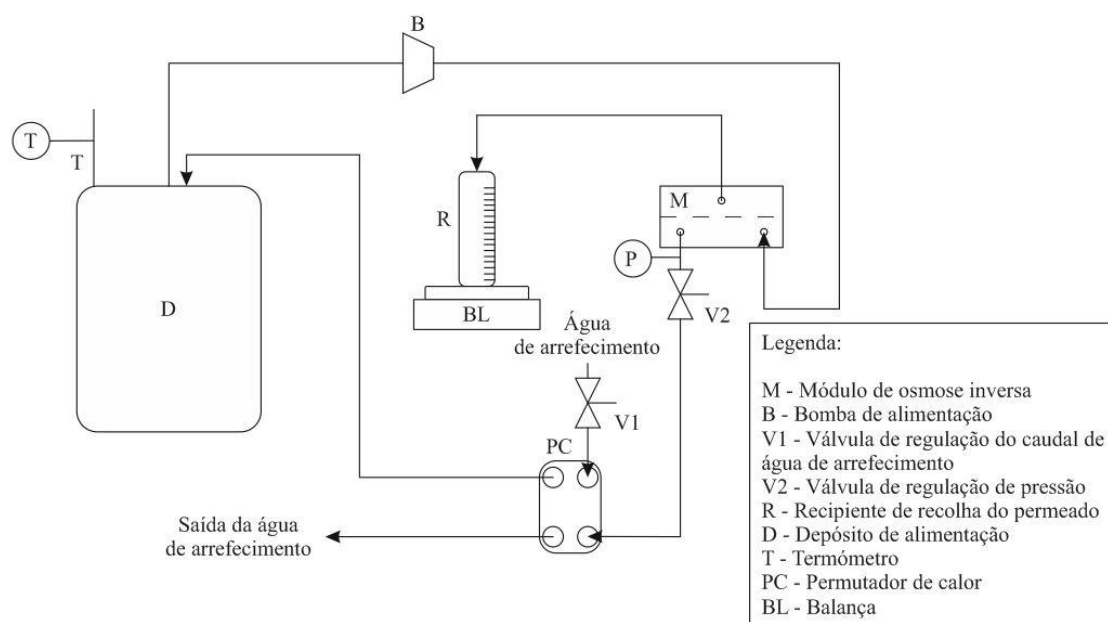


Figura 2.3 – Diagrama processual do sistema de osmose inversa em modo concentração

2.3 Procedimento de execução

Antes de se dar início aos ensaios no módulo de osmose inversa é necessário proceder-se à instalação da membrana. A membrana é recortada com as seguintes dimensões, 19,1 x 14,0 cm, e inserida a meio do módulo (figura 2.4), tendo obrigatoriamente de permanecer completamente esticada com o auxílio de quatro pinos que asseguram a colocação da parte superior do corpo da célula.

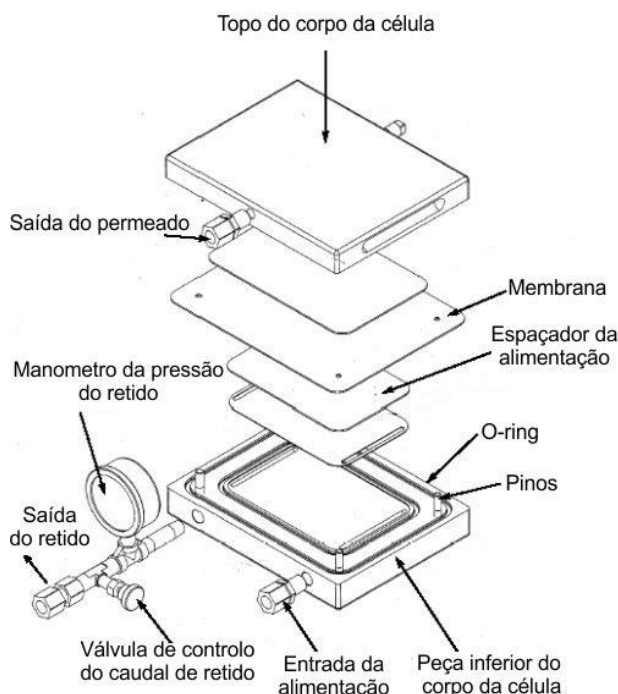


Figura 2.4 – Constituição do corpo da célula adaptado de GE Water & Process Technologies, (2009)

Após a colocação da membrana no módulo procede-se à compactação da membrana. Em primeiro lugar utiliza-se uma alavanca pneumática manual para aumentar a pressão no suporte onde o módulo se encontra inserido e de seguida faz-se circular água pelo módulo definindo a pressão de operação à saída da corrente de retido de 58 bar e o caudal de alimentação a que serão realizados os vários ensaios de recirculação total e de concentração, 300 l/h. A compactação da membrana tem a duração de 7 a 8 horas e o sistema deverá manter-se estável, sem variações bruscas de pressão. Após as 7-8 horas de compactação, a membrana encontra-se completamente operacional para os ensaios experimentais.

Antes de se avançar para os ensaios de recirculação total e concentração determinou-se a permeabilidade hidráulica da membrana utilizando a água da rede da Faculdade de Ciências e Tecnologias.

Antes de cada ensaio, recirculação total ou de concentração, foi determinada a permeabilidade hidráulica da membrana para verificar se a membrana se encontrava dentro dos parâmetros iniciais. Após cada ensaio também foi determinada a permeabilidade hidráulica para comparar e verificar de que modo o ensaio afetou a membrana. Entre cada ensaio procedeu-se à lavagem da membrana apenas com água da rede. A membrana recuperou sempre a sua permeabilidade hidráulica inicial. No anexo V encontra-se a determinações das permeabilidades hidráulicas determinadas antes e depois de cada ensaio. Na primeira parte do estudo mediu-se ainda a permeabilidade hidráulica com a água utilizada na preparação da solução de nitrato de cálcio.

2.3.1 Procedimento relativo aos ensaios de recirculação total

Nas duas partes do estudo experimental realizaram-se vários ensaios em modo de recirculação total. Na primeira parte estudou-se este sistema relativamente à solução de nitrato de cálcio e à água utilizada na sua preparação, a água da rede de incêndios.

Relativamente à segunda parte do estudo realizaram-se três ensaios em modo de recirculação total, um para cada tipo de água.

O ensaio de recirculação total consiste na recirculação das correntes de permeado e retido para o depósito onde se encontra a alimentação, não havendo variação da concentração da alimentação ao longo do tempo. Os objetivos de estudar este sistema são em primeiro lugar verificar a possibilidade de ocorrência de perturbação no sistema, nomeadamente variação de pressão, e verificar se o fluxo de permeado é afetado, *fouling* da membrana.

O procedimento experimental utilizado durante os ensaios de recirculação total foi o seguinte:

- 1) Verificar se não houve perda de pressão no suporte do módulo. A pressão selecionada será cerca de 5 bar superior à pressão de operação (58 bar) definida para os ensaios de recirculação total;
- 2) Medir a permeabilidade hidráulica da membrana utilizando a água da rede da Faculdade de Ciências e Tecnologias;
- 3) Depois de se verificar a permeabilidade hidráulica procede-se ao ensaio em recirculação total;
- 4) Ligar o conversor e selecionar a velocidade pretendida, 25 Hz;
- 5) Regular o caudal de retido de modo a obter uma pressão de 58 bar à saída da corrente de retido do módulo de OI;
- 6) Medição do fluxo de permeado e recolha de amostras durante o ensaio relativamente à alimentação e ao permeado;
- 7) A duração dos ensaios variou entre 5 a 5 horas e meia;
- 8) A temperatura foi registada no início, durante e no fim do ensaio;

- 9) Por fim, medição da permeabilidade hidráulica após o ensaio utilizando a água da rede da Faculdade de Ciências e Tecnologias.

2.3.2 Procedimento relativo aos ensaios de concentração

Os ensaios de osmose inversa em modo concentração apenas foram efetuados na primeira parte do estudo.

O ensaio em modo concentração consistiu em recolher à parte o permeado num recipiente e recircular a corrente de retido para a alimentação. Assim, a alimentação será concentrada através da remoção de água da alimentação.

O grande objetivo do ensaio de osmose inversa em modo de concentração consistiu em obter uma solução concentrada de nitrato de cálcio.

O procedimento experimental utilizado durante os ensaios de concentração foi o seguinte:

- 1) Verificar se não houve perda de pressão no suporte do módulo. A pressão selecionada será cerca de 5 bar superior à pressão de operação (58 bar) definida para os ensaios de concentração;
- 2) Medir a permeabilidade hidráulica da membrana utilizando a água da rede da Faculdade de Ciências e Tecnologias;
- 3) Após verificação da permeabilidade hidráulica procede-se ao ensaio de OI em modo concentração;
- 4) Ligar o conversor e selecionar a velocidade pretendida, 25 Hz;
- 5) Regular o caudal de retido de modo a obter uma pressão de 58 bar à saída da corrente de retido do módulo de OI;
- 6) Medição do fluxo de permeado e recolha de amostras ao longo do ensaio relativamente à alimentação e ao permeado;
- 7) O ensaio teve a duração de 5 horas;
- 8) A temperatura foi registada no início, durante e no fim do ensaio;
- 9) Por fim, medição da permeabilidade hidráulica após o ensaio utilizando a água da rede da Faculdade de Ciências e Tecnologias.

2.4 Métodos analíticos

2.4.1 Primeira parte do estudo

Antes e posteriormente aos ensaios realizados durante a primeira parte do estudo foram realizadas várias análises na ADP-Fertilizantes e nos laboratórios da Faculdade de Ciências e Tecnologias. O princípio dos métodos utilizados encontram-se descritos posteriormente tendo em conta o local da sua realização.

2.4.1.1 ADP-Fertilizantes

Foram determinados diversos parâmetros da água da rede de incêndios, assim como da solução de nitrato de cálcio preparada.

Para a solução de nitrato de cálcio efetuou-se a determinação do pH, da condutividade, do teor de sílica, do teor de cálcio, do teor de cloretos, do teor de sulfatos, do teor de azoto total e azoto amoniacal.

Relativamente à água da rede de incêndios efetuou-se a determinação do pH, da condutividade, do teor de sílica, da dureza cálcica, da dureza total, da alcalinidade, do teor de cloretos, do teor de sódio e do teor de sulfatos.

O princípio do método para determinação do pH consistiu na determinação do potencial eletroquímico de uma célula que é sensível à atividade do ião hidrogénio.

A condutividade elétrica foi determinada através de um aparelho denominado condutivímetro que fez a determinação da capacidade da água, ou de uma solução, para conduzir a corrente elétrica. Esta determinação depende da concentração total de iões presentes e da temperatura.

Para determinar a quantidade de sílica formou-se um complexo amarelo (ácido sílico-molibdico) pela reação com molibdato de amónio, em meio de pH aproximadamente 1,2 e procedeu-se à comparação da cor da solução com as cores de soluções padrões correspondentes a teores de sílica conhecidos. A intensidade de cor foi determinada por espectrofotometria a 810 nm.

A determinação da dureza cálcica foi determinada através de uma titulação dos iões de cálcio com uma solução aquosa de sal disódico do ácido etileno diamino tetracético (EDTA), a um pH compreendido entre 12 e 13, utilizando como indicador calcon.

A dureza total da água foi determinada a partir de uma titulação do cálcio e do magnésio por compleximetria, através da formulação de complexos estáveis e incolores destes catiões, pela

adição de sal disódico do ácido etileno diamino tetracético (EDTA) na presença de um indicador (negro de ericromo T).

O método para determinação de cloretos consistiu na precipitação do ião cloro pelo catião prata na presença de um cromato alcalino. O aparecimento de um precipitado cor-de-tijolo de cromato de prata indica o fim da reação.

A quantidade de sódio presente na água da rede de incêndios foi determinada por absorção atómica.

O teor de sulfatos foi determinado gravimetricamente. Os aniões sulfato são precipitados em meio ácido pelo catião bário em excesso.

O princípio para determinar o azoto amoniacal consistiu na libertação do amoníaco por meio de excesso de solução de hidróxido de sódio. Destilação do amoníaco, sua fixação num volume conhecido de ácido bórico e titulação por meio de uma solução normalizada de ácido clorídrico por eletrometria.

Para determinar o azoto total, reduziu-se os nitratos a amoníaco numa solução fortemente alcalina, por meio de uma liga metálica (Liga Deverda). Destilação do amoníaco, sua fixação num volume conhecido de ácido bórico e titulação por meio de uma solução normalizada de ácido clorídrico por eletrometria.

2.4.1.2 Faculdade de Ciências e Tecnologias

Na faculdade foi determinada a condutividade elétrica, o teor de amónio, o teor de nitrato e cálcio das amostras recolhidas durante os vários ensaios de recirculação total e concentração presente nas amostras recolhidas.

A condutividade elétrica foi determinada através de um aparelho denominado condutivímetro que fez a determinação da capacidade da água, ou de uma solução, para conduzir a corrente elétrica. Esta determinação depende da concentração total de iões presentes e da temperatura.

A concentração de ião amónio foi determinada através da leitura do potencial de um electrodo específico para determinação do ião. Determinou-se a curva padrão e mediu-se o potencial de cada amostra após a introdução de um microlitro de uma solução *ISA* (*ionic strength adjuster*). Tendo em conta o potencial obtido e o ajuste exponencial efetuado aos pontos da curva padrão, obteve-se a concentração de ião amónio para cada amostra.

Para analisar a concentração de nitrato utilizou-se um método reflectométrico com tiras de teste específicas para a leitura do ião nitrato. A tira de teste foi mergulhada na amostra durante alguns

segundos e posteriormente introduzida no reflectómetro que efetuou a sua leitura. Apenas foram determinadas a concentração de ião nitrato nas amostras iniciais e finais de permeado e concentrado, pois não existiam fitas de teste suficientes para efetuar a medição de todas as amostras. As amostras foram bastante diluídas devido à gama de determinação das tiras de teste, 3 a 90 mg de NO_3^- por litro.

O cálcio foi determinado no laboratório de análises do requimte por espectroscopia de absorção atómica. Apenas foi determinado a concentração de cálcio nas amostras iniciais e finais do ensaio de concentração.

2.4.2 Segunda parte do estudo

2.4.2.1 ADP-Fertilizantes

Na segunda parte do trabalho efetuou-se a determinação do pH, da condutividade, dos óleos, dos cloretos.

O princípio do método para determinação do pH consistiu na determinação do potencial eletroquímico de uma célula que é sensível à atividade do ião hidrogénio.

A condutividade elétrica foi determinada através de um aparelho denominado condutivímetro que fez a determinação da capacidade da água, ou de uma solução, para conduzir a corrente elétrica. Esta determinação depende da concentração total de iões presentes e da temperatura.

Os óleos foram determinados por extração de todas as substâncias solúveis em éter de petróleo, após acidificação da amostra e posterior pesagem.

O método para determinação de cloretos nos diferentes tipos de água consistiu na precipitação do ião cloro pelo catião prata na presença de um cromato alcalino. O aparecimento de um precipitado cor-de-tijolo de cromato de prata indica o fim da reação.

2.4.2.2 Faculdade de Ciências e Tecnologias

Na faculdade foi determinada a condutividade elétrica das amostras recolhidas durante os vários ensaios de recirculação total e determinado por HPLC a quantidade de cloretos presente nas amostras.

A condutividade elétrica foi determinada através de um aparelho denominado condutivímetro que fez a determinação da capacidade da água, ou de uma solução, para conduzir a corrente elétrica. Esta determinação depende da concentração total de iões presentes e da temperatura.

A concentração de cloreto foi determinada por um sistema de cromatografia de troca iônica Dionex, constituído por uma coluna de troca iônica, um detetor de *ED50 Electrochemical detector* e um supressor aniônico *ULTRA (4mm)*. Para a análise de cloreto utilizou-se uma coluna *IonPac AS11* e uma pré-coluna *IonPac AG11*. Como fase móvel usou-se uma solução de 25 mM de NaOH com um caudal de 1 ml.min⁻¹.

3 Resultados e Discussão

3.1 Concentração da solução de nitrato de cálcio

Para se efetuar o estudo de recirculação total e em modo de concentração controlou-se a temperatura da alimentação, a pressão de operação e o caudal de alimentação ao módulo de osmose inversa. Durante os vários ensaios realizados na primeira parte do estudo, a temperatura da alimentação foi de 23°C, a pressão de operação de 58 bar e o caudal de alimentação de 300 l/h.

3.1.1 Estudo de recirculação total

Realizaram-se dois ensaios de recirculação total. O primeiro ensaio foi realizado à água utilizada na preparação da solução de nitrato de cálcio e outro com a solução preparada.

No ensaio em recirculação total, as correntes de permeado e retido são recicladas para o depósito de alimentação, mantendo a concentração da alimentação inicial constante durante o ensaio. Com os ensaios de recirculação total pretende-se observar a estabilidade do sistema durante a tempo de operação, a existência de alterações da pressão de operação, alterações da composição inicial durante o ensaio e se ocorre diminuição do fluxo de permeado devido a perturbações na membrana.

Na figura 3.1 encontra-se representado o fluxo específico de permeado durante os dois ensaios de recirculação total em função do tempo de operação.

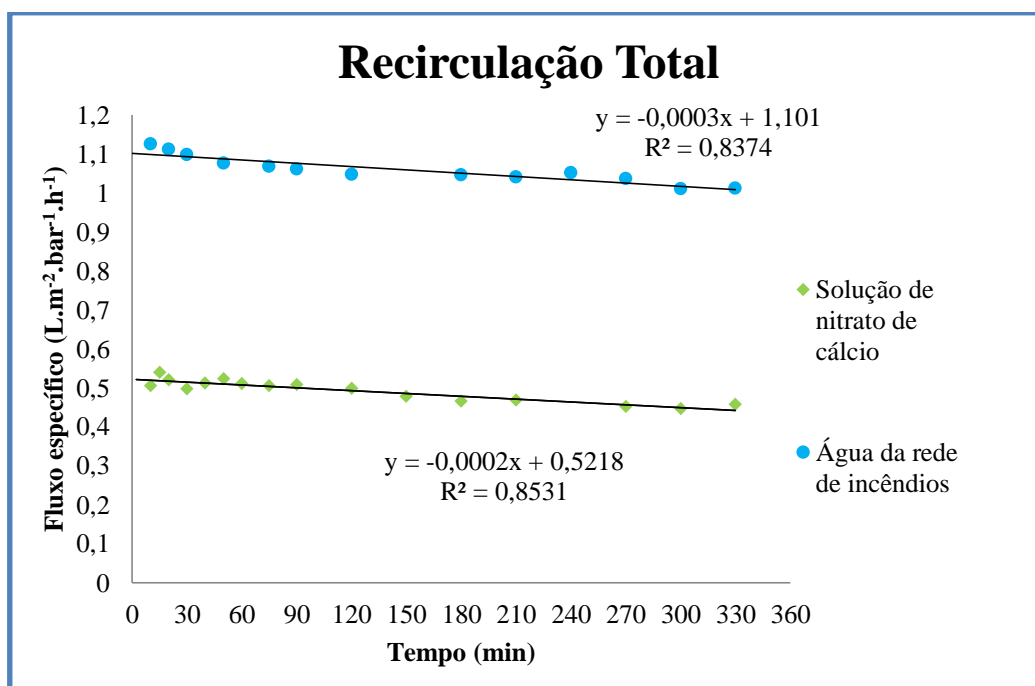


Figura 3.1 - Ensaio de recirculação total da água da rede de incêndios e da solução de nitrato de cálcio

Em primeiro lugar efetuou-se o ensaio de recirculação total à água da rede de incêndios com o objetivo principal de analisar o comportamento da membrana para este tipo de água, pois a análise previamente realizada nos laboratórios da ADP-Fertilizantes apresentou alguns compostos que poderiam prejudicar a membrana, mais concretamente o teor de sílica (anexo II).

Observando a figura 3.1, o fluxo específico no início do ensaio sofreu uma pequena variação, mas manteve-se praticamente constante durante o tempo de operação o que implica que não existe indícios de perturbação da membrana devido à composição da alimentação. Após o ensaio verificou-se a permeabilidade hidráulica da membrana, apresentando um pouco inferior ao determinado antes do ensaio. Efetuou-se uma pequena lavagem durante a noite com água, e a membrana recuperou a sua permeabilidade hidráulica inicial (anexo V).

Posteriormente realizou-se o ensaio de recirculação total da solução de nitrato de cálcio e como se pode observar na figura 3.1, o fluxo específico de permeado durante o ensaio manteve-se praticamente constante. Existe uma pequena diminuição, muito pouco significativa que poderá estar associada a uma pequena acumulação de sais na superfície da membrana devido à concentração relativamente elevada da solução. Após o ensaio, determinou-se a permeabilidade hidráulica da membrana. Esta sofreu uma pequena diminuição, mas depois de se efetuar a lavagem da membrana com água, recuperou totalmente a sua permeabilidade hidráulica.

Comparando o fluxo específico médio de permeado dos dois ensaios, a água da rede de incêndios apresentou um valor médio de $1,06 \text{ L.m}^{-2}\text{bar}^{-1}\text{h}^{-1}$, enquanto a solução de NCa apresentou um valor médio de $0,5 \text{ L.m}^{-2}\text{bar}^{-1}\text{h}^{-1}$. Existe uma redução para metade do fluxo específico de permeado devido à pressão osmótica elevada da alimentação da solução de NCa.

3.1.1.1 Determinação da eficiência dos ensaios de recirculação total

Para determinar a eficiência dos ensaios realizados em modo de recirculação total procedeu-se à análise da condutividade, do teor de amónio e nitrato presentes nas amostras iniciais e finais recolhidas durante os dois ensaios.

Na tabela 3.1 encontra-se representado a determinação da condutividade elétrica das amostras no início e no fim dos ensaios de recirculação total e verificou-se que o permeado obtido em cada um dos ensaios apresentou uma condutividade muito baixa, apresentando uma boa “rejeição aparente” dos sais por parte da membrana superior a 98%. Relativamente à concentração final da alimentação, encontra-se bastante próxima do valor inicial, podendo haver uma pequena quantidade de sais acumulados na superfície da membrana.

Tabela 3.1 – Análise das condutividades relativas aos ensaios de recirculação total

Água da rede de incêndios		Solução nitrato de cálcio	
Amostra	Condutividade (mS.cm ⁻¹)	Amostra	Condutividade (mS.cm ⁻¹)
Alimentação	3,65	Alimentação	107,00
C_{Final}	2,47	C_{Final}	101,80
P_{Final}	0,03	P_{Final}	1,33
Rejeição	98,79%	Rejeição	98,69%

Observando a condutividade obtida para o permeado no final dos dois ensaios, 30 µS/cm para a água da rede de incêndios e 1330 µS/cm para a solução, existe uma grande diferença entre eles. Esta diferença pode ter sido originada devido à superfície da membrana estar sujeita a diferentes concentrações. No caso da solução de NCa, apresenta uma condutividade de 107 mS/cm, que é muito superior à condutividade obtida para a alimentação da água da rede de incêndios.

A determinação do teor de amónio e nitrato presente no início e no final dos ensaios de recirculação total encontram-se representados na tabela 3.2 e 3.3 respetivamente.

Na tabela 3.2, relativamente à água da rede de incêndios observa-se uma redução pouco significativa do teor de amónio, apresentando uma rejeição global aparente baixa de 69,32%. No entanto, existe uma boa rejeição aparente de ião amónio de 95,79% utilizando a solução de NCa.

A membrana apresentou uma seletividade superior quando submetida a concentrações de ião amónio relativamente elevadas.

Tabela 3.2 - Análise quantitativa de ião amónio relativo aos ensaios de recirculação total

Água da rede de incêndios		Solução nitrato de cálcio	
Amostra	[NH ₄ ⁺] mg.L ⁻¹	Amostra	[NH ₄ ⁺] mg.L ⁻¹
Alimentação	54,34	Alimentação	1044,74
C_{final}	46,49	C_{final}	1069,48
P_{Inicial}	19,56	P_{Inicial}	59,91
P_{final}	16,67	P_{final}	44,02
Rejeição	69,32%	Rejeição	95,79%

Observando os resultados obtidos na seguinte tabela 3.3, observou-se uma boa rejeição aparente do ião nitrato por parte da membrana tanto para concentrações baixas como para concentrações elevadas da alimentação, de 95,5% e 98,45 % respetivamente.

O permeado obtido durante o ensaio de recirculação total da solução apresenta uma concentração de nitrato considerável de 650 e 700 mg/l, enquanto o permeado da água apresentou uma concentração de 0 e 9 mg/l. Esta diferença está associada à diferença de

concentrações de nitrato das diferentes alimentações. A membrana quando sujeita a concentrações muito elevadas permite a passagem de uma pequena quantidade de nitrato dissolvido no solvente que atravessa a membrana.

Observando a rejeição global aparente, 95,5% e 98,45% pode-se concluir que a membrana apresenta uma seletividade elevada para o ião nitrato.

Tabela 3.3 – Análise quantitativa de ião nitrato relativo aos ensaios de recirculação total

Água da rede de incêndios		Solução nitrato de cálcio	
Amostra	[NO ₃ ⁻] mg.L ⁻¹	Amostra	[NO ₃ ⁻] mg.L ⁻¹
Alimentação	200	Alimentação	42000
C _{final}	150	C _{final}	42000
P _{inicial}	0	P _{inicial}	700
P _{final}	9	P _{final}	650
Rejeição	95,50%	Rejeição	98,45%

Com base nos resultados obtidos para os diferentes ensaios de recirculação total, verificou-se que o fluxo de permeado não é afetado durante os ensaios e a membrana apresentou uma boa seletividade. Com a obtenção dos resultados positivos, prosseguiu-se para a etapa seguinte, a concentração da solução de nitrato de cálcio.

3.1.2 Estudo da Solução nitrato de cálcio em modo de concentração

Procedeu-se ao estudo da utilização do processo de osmose inversa para concentrar a solução de nitrato de cálcio. O ensaio em modo de concentração tem a particularidade de recircular a corrente de retido para o depósito de alimentação e recolher o permeado num recipiente à parte. Assim, o solvente é removido da alimentação e os sais rejeitados pela membrana, concentrando a solução. O fluxo de permeado foi medido durante a recolha de amostras da alimentação e permeado. Com este ensaio pretende-se determinar o limite de concentração da solução de nitrato de cálcio através do processo de osmose inversa.

Os últimos quatro pontos experimentais relativos ao fluxo de permeado determinado foram desprezados na representação da variação do fluxo de permeado, no cálculo da permeabilidade e resistência da membrana, pois a leitura deste valor não foi efetuada rigorosamente devido ao erro associado à leitura de fluxo quando o mesmo se encontrava muito próximo de zero.

Relativamente às análises, as oito amostras (quatro da alimentação e quatro do permeado) foram utilizadas para determinar as concentrações finais dos iões com o objetivo avaliar a seletividade da membrana SW30 HR.

Na figura 3.2 encontra-se representado o fluxo específico de permeado em função do fator de concentração. O fator de concentração foi calculado através da equação 9.

Observando o gráfico presente na figura 3.2, o fluxo específico de permeado foi diminuindo linearmente durante o ensaio até próximo de zero devido ao aumento da pressão osmótica da solução, pois à medida que o solvente da solução foi removido, a concentração da alimentação foi aumentando, aumentando a pressão osmótica da alimentação.

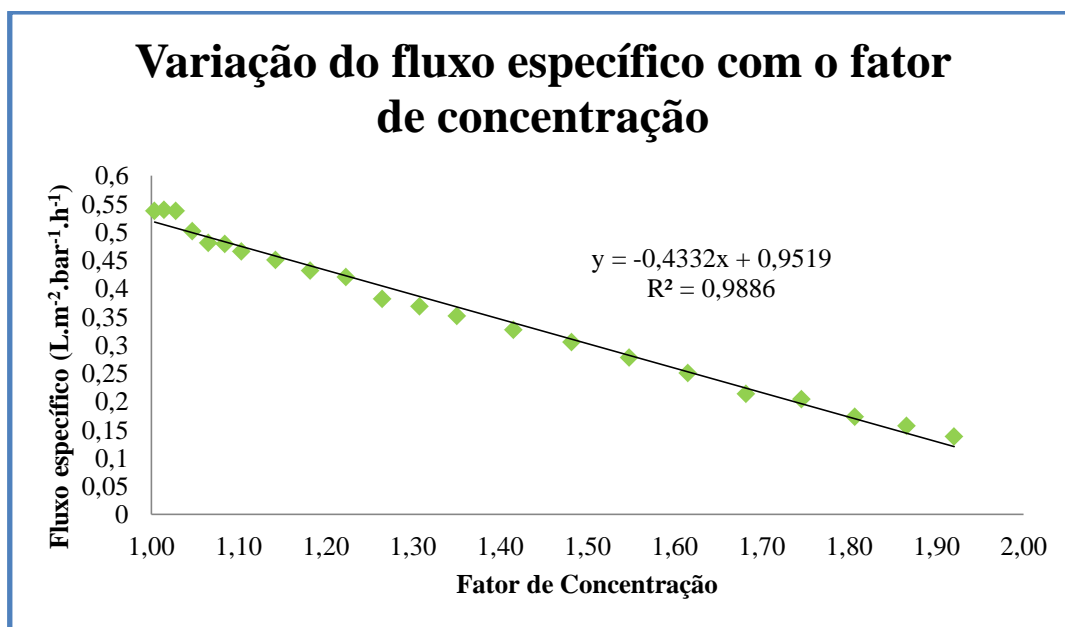


Figura 3.2 – Fluxo específico de permeado em função do fator de concentração

Para um fator de concentração próximo de 1,9, observa-se um fluxo de permeado muito reduzido de $0,12 \text{ L.m}^{-2}.\text{bar}^{-1}.\text{h}^{-1}$.

Observando a linearização efetuada aos dados experimentais não existe a evidência de fenômenos de *fouling* da membrana.

Devido à pressão osmótica inicial da alimentação ser bastante elevada (29,63 bar), a concentração da solução de nitrato de cálcio foi limitada pelo aumento da pressão osmótica da alimentação, atingindo-se um fator de concentração no final do ensaio de 2,14 quando o fluxo de permeado se encontrava praticamente igual a zero. Para se obter um fator de concentração superior, a pressão de operação teria de ser bastante superior à pressão de operação utilizada no presente estudo (58 bar).

Após o ensaio efetuou-se a medição da permeabilidade hidráulica da membrana e obteve-se um valor inferior ao obtido antes do ensaio. A membrana recuperou a sua permeabilidade hidráulica depois de ter sido sujeita a uma pequena lavagem com água durante a noite (anexo V).

3.1.2.1 Permeabilidade e resistência da membrana

Com os dados obtidos durante o ensaio em modo de concentração procedeu-se a uma pequena análise sobre as propriedades da membrana durante o ensaio realizado. No anexo VI, encontram-se representados os valores experimentais utilizados para projetar os gráficos presentes nas figuras 3.3 e 3.4.

Na figura 3.3, encontra-se representado o gráfico da permeabilidade da membrana em função do fator de concentração. Para calcular a permeabilidade da membrana durante o ensaio foi necessário calcular a pressão osmótica da solução de nitrato de cálcio durante o ensaio.

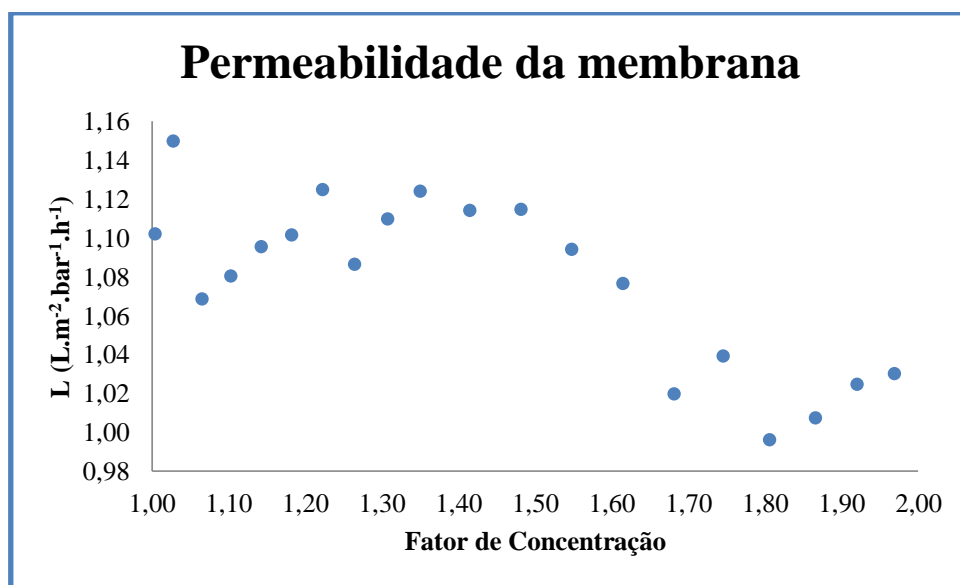


Figura 3.3 – Permeabilidade hidráulica da membrana em função do fator de concentração

Comparando o valor da permeabilidade obtida durante o ensaio em modo de concentração com o valor da permeabilidade hidráulica da membrana determinado antes e depois do ensaio (anexo V), os valores obtidos encontram-se bastante próximos, evidenciando uma pequena diminuição da permeabilidade da membrana que poderá estar associada à precipitação ou acumulação de alguns sais, em pequena quantidade, na superfície da membrana.

Após o ensaio, procedeu-se à lavagem da membrana com água da rede da faculdade durante a noite com o caudal de alimentação muito reduzido e após a lavagem, obteve-se uma permeabilidade hidráulica da membrana igual à inicial. Esta pequena lavagem com água foi suficiente para remover os sais que se depositaram na membrana durante o ensaio.

Na figura 3.4 encontra-se representada a resistência total da membrana durante o ensaio de concentração. Observando-se um ligeiro crescimento à medida que o fator de concentração vai aumentando. Este aumento da resistência da membrana poderá ter sido originado devido a uma

pequena precipitação/acumulação de sais ou concentração por polarização na superfície da membrana.

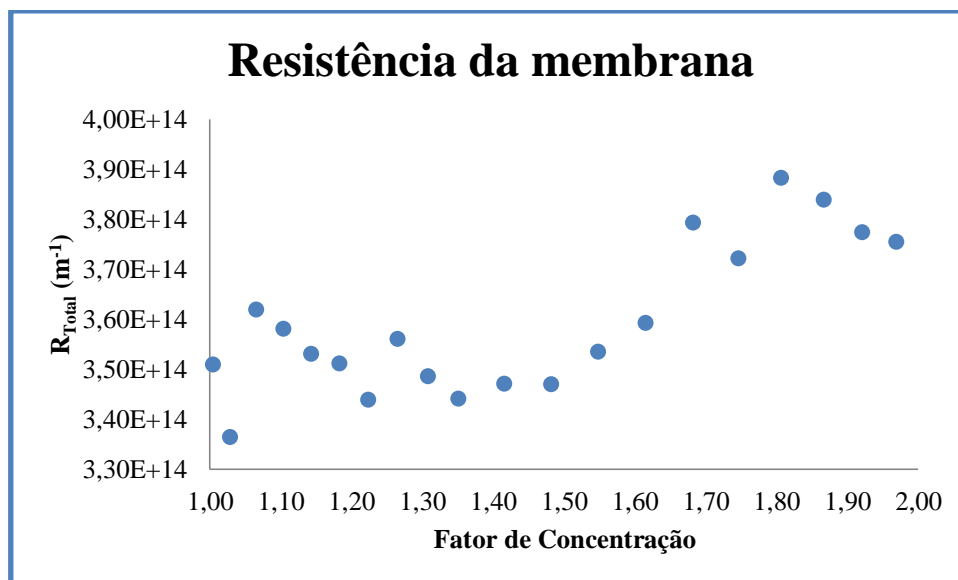


Figura 3.4 – Resistência total da membrana durante o ensaio de concentração

Esta pequena resistência adicional originada durante o ensaio de concentração foi removida apenas com uma lavagem de água. A membrana após a lavagem encontrava-se 100% operacional para efetuar novos ensaios.

3.1.2.2 Determinação da eficiência dos ensaios de concentração

Foram realizadas várias análises aos iões mais importantes presentes na solução de nitrato de cálcio para testar a eficiência do ensaio em modo de concentração.

3.1.2.2.1 Condutividade elétrica

Determinou-se a condutividade elétrica das amostras de permeado e alimentação recolhidas durante o ensaio. Na figura 3.5 e 3.6 encontra-se representado o gráfico da condutividade elétrica determinada para a alimentação e permeado respetivamente.

Observando a figura 3.5, verificou-se um aumento da condutividade ao longo do ensaio devido à concentração da solução de nitrato de cálcio através da remoção de água.

Relativamente ao permeado, este possui uma condutividade muito baixa comparando com a condutividade presente na alimentação. A primeira e segunda amostra de permeado devem ser desprezadas pois apesar de se remover a água utilizada para verificar a permeabilidade hidráulica da membrana antes do ensaio de concentração, existe sempre alguma que fica retida no sistema. A partir da segunda amostra observa-se um pequeno aumento da condutividade de permeado durante o ensaio. A membrana aparenta não reter a totalidade dos sólidos dissolvidos

na alimentação, permitindo a passagem de alguns sais dissolvidos no solvente que atravessa a membrana. O contacto da superfície da membrana com a solução de nitrato de cálcio cada vez mais concentrada poderá ser uma causa possível para esta pequena diminuição de seletividade da membrana.

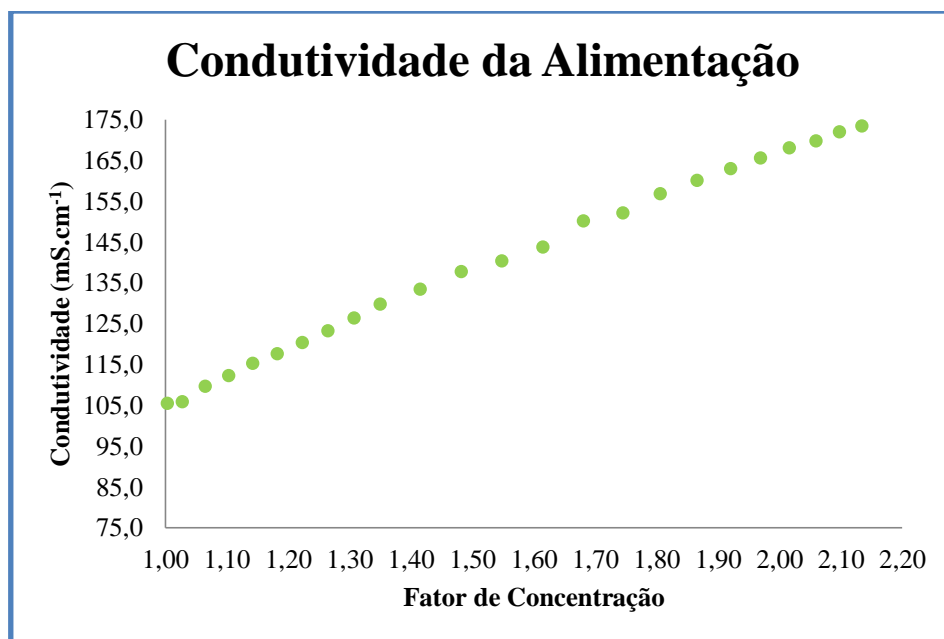


Figura 3.5 – Evolução da condutividade da alimentação ao longo do ensaio de concentração

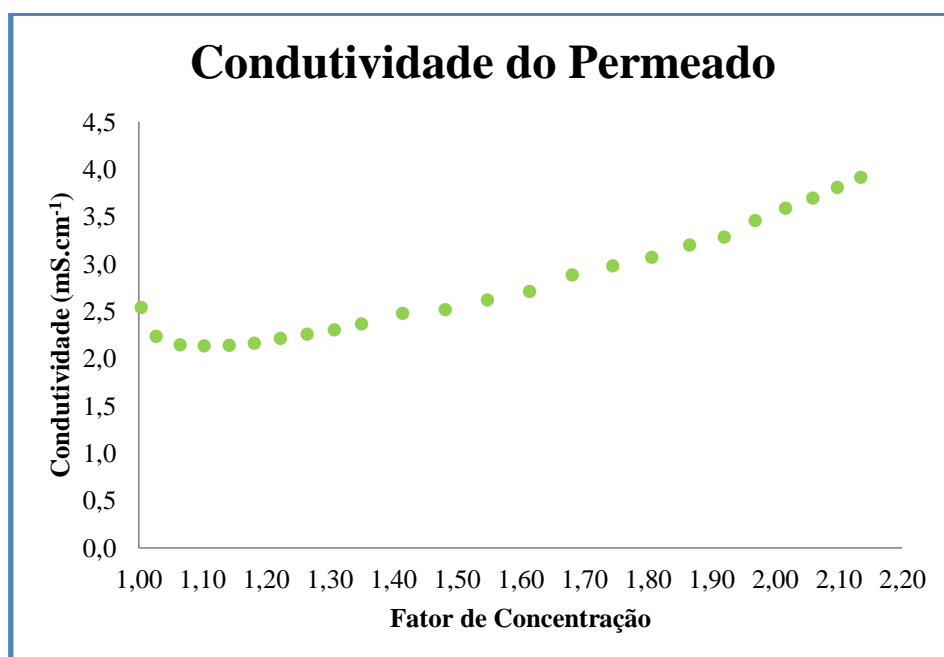


Figura 3.6 – Evolução da condutividade do permeado ao longo do ensaio de concentração

No anexo VII encontra-se calculado a rejeição média e global dos sais dissolvidos na alimentação e permeado através da condutividade elétrica. Este cálculo é meramente ilustrativo,

pois a condutividade expressa a condutividade elétrica presente nas amostras e não a concentração. No entanto, obteve-se uma “rejeição média aparente” muito boa de 98% e uma “rejeição global aparente” também bastante boa de 96,11%.

3.1.2.2.2 Ião amónio

Após a determinação da condutividade elétrica das amostras procedeu-se à determinação da concentração do ião amónio durante o ensaio. O gráfico com o perfil de concentração das amostras durante o ensaio encontra-se representado na figura 3.7.

Observa-se um aumento significativo da concentração do ião amónio no concentrado/alimentação durante o ensaio, obtendo-se no final do ensaio uma concentração de 1817 mg/l. No entanto, existe uma perda considerável de amónio no permeado, apresentando uma concentração média de 258 mg/l. A membrana demonstra não reter totalmente o ião amónio.

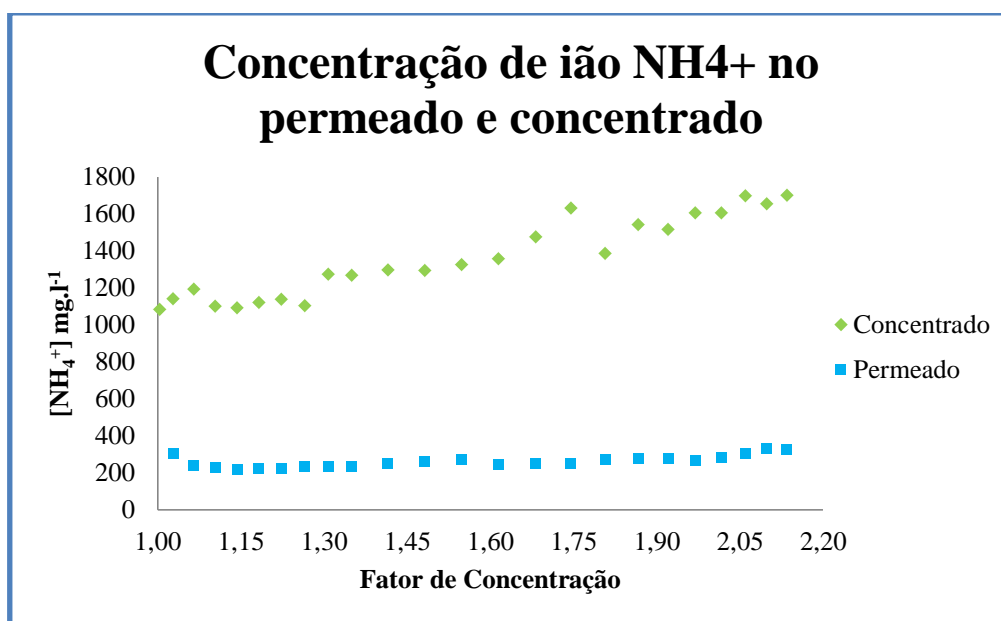


Figura 3.7 – Evolução da concentração do ião amónio no permeado e concentrado durante o ensaio de concentração

Utilizando as quantidades de ião amónio determinadas e representadas na figura 3.7, calculou-se a percentagem de rejeição aparente de ião amónio durante o ensaio de concentração que pode ser observado na figura 3.8.

No anexo VIII pode ser observado as quantidades experimentais determinadas de ião amónio durante o ensaio, assim como a rejeição aparente da membrana. Tendo em conta os valores obtidos e representados na figura 3.8, obteve-se uma rejeição média aparente de 81,28% e uma

rejeição global aparente de 69.32%. A membrana SW30 HR apresenta uma seletividade um pouco reduzido para o ião amónio.

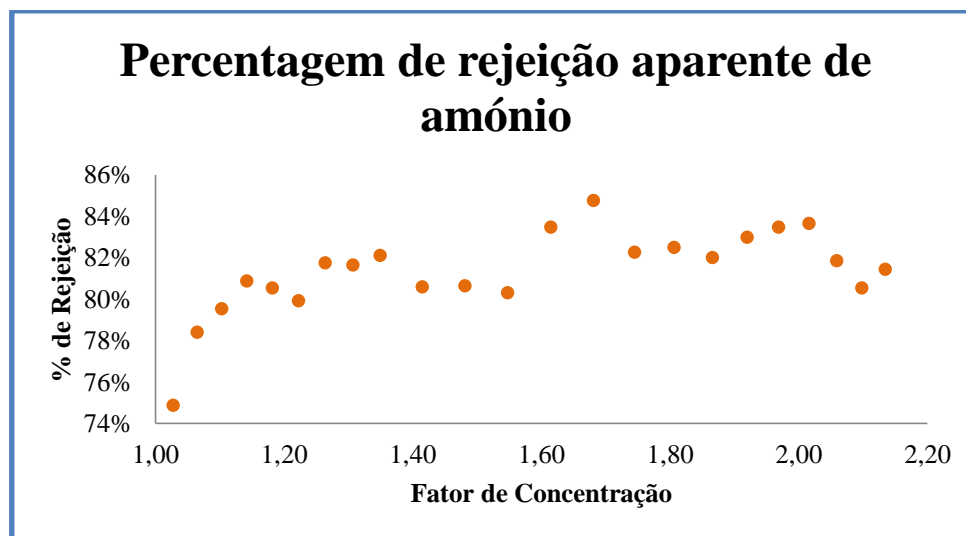


Figura 3.8 – Percentagem de rejeição aparente de amónio durante o ensaio de concentração

Calculou-se ainda a percentagem de recuperação de amónio no concentrado, a percentagem de amónio que atravessou a membrana (perda) e a quantidade de amónio retido na membrana. Houve uma recuperação global de amónio de 82% e uma perda total de 18%. A membrana não apresenta uma seletividade elevada para o ião amónio. A acumulação/absorção do ião amónio na membrana poderá estar associado ao pequeno aumento de resistência total observada na figura 3.4.

Tabela 3.4 – Análise global do ião amónio

Análise amónio	
Recuperação de amónio	82%
Perda de Amónio	15%
Retido na membrana	3%

3.1.2.2.3 Ião nitrato

Determinou-se a concentração do ião nitrato no início e no fim do ensaio de concentração. Não foi possível obter um perfil de concentração deste ião devido à insuficiência de fitas de teste.

Observando a tabela 3.5 é evidente o aumento significativo para o dobro da concentração de nitrato comparando a concentração na alimentação com a concentração obtida no final do ensaio.

Relativamente ao permeado, obteve-se uma concentração de nitrato significativa. Este aumento de nitrato no permeado pode ter sido originado pelo facto da superfície da membrana estar

sujeita a concentrações de nitrato cada vez mais elevadas à medida que o ensaio vai progredindo.

Tabela 3.5 – Análise global do ião nitrato

Amostra	[NO ₃ ⁻] mg.l ⁻¹	Rejeição		Análise nitrato	
Alimentação	48000	Início	98,44%	Recuperação	92,30%
C_{Final}	94600	Fim	98,89%	Perda	1,16%
P_{Inicial}	750	Rejeição global	97,81%	Retido na membrana	6,54%
P_{Final}	1050				

Através dos valores experimentais obtidos calculou-se a percentagem de rejeição aparente de nitrato no instante inicial e final, obtendo-se um valor de rejeição superior a 98% para ambos. Obteve-se uma rejeição global aparente para o ião nitrato de 97,81%. Como o nitrato existe em grande quantidade na alimentação, a quantidade que foi perdida para o permeado comparada com a presente na alimentação foi muito reduzida. Ao observar a tabela anterior é evidente que houve uma boa recuperação deste ião na alimentação de 92,3% e uma perda total de 7,7%. Alguma resistência registada na membrana durante o ensaio poderá estar associada à acumulação de 6,54% de nitrato na membrana.

A membrana apresentou uma excelente seletividade para o nitrato.

3.1.2.2.4 Cálcio

A determinação do cálcio foi analisada na faculdade pelo laboratório de análises do requimte e obtiveram-se os seguintes resultados representados na tabela 3.6.

Tabela 3.6 – Análise global do cálcio

Amostra	Ca ²⁺ (mg.l ⁻¹)	Rejeição		Análise Ca ²⁺	
Alimentação	13695,43	Inicial	99,23%	Recuperação	99,44%
C_{t=10 min}	14042,14	Final	99,38%	Perda	0,70%
C_{Final}	29079,86	Rejeição Global	98,68%	Retido na membrana	-0,14%
P_{t=10 min}	108,40				
P_{Final}	180,76				

Observando a tabela anterior, a concentração de cálcio no final do ensaio corresponde ao dobro da concentração da alimentação o que faz sentido tendo em conta o fator de concentração obtido no final do ensaio (2,14).

Obteve-se uma concentração de cálcio no permeado bastante reduzida, demonstrando uma excelente seletividade da membrana para o cálcio. Com base nos valores obtidos procedeu-se ao

cálculo da rejeição aparente inicial, final e global, tendo-se obtidos valores de rejeição muito bons, superiores a 98%.

Devido à excelente performance da membrana SW30 HR para este ião, obteve-se uma recuperação muito elevada de 99,44% e uma perda de 0,56%. O valor correspondente à quantidade de cálcio retido na membrana aparece negativo, pois o valor obtido relativo à perda de cálcio foi muito reduzido. A membrana apresenta uma seletividade muito elevada para o cálcio.

3.1.2.2.5 Cálculo da percentagem de azoto experimental

Na tabela 3.7 encontram-se representadas as quantidades obtidas na alimentação, permeado e concentrado final, assim como a rejeição global aparente para cada ião.

Tabela 3.7 – Tabela resumo relativa às determinações efetuadas na Faculdade de Ciências e Tecnologias

Constituintes		Alimentação	Permeado	Concentrado
N-NH₄⁺	Concentração (mg.l ⁻¹)	839,42	257,52	1413,06
	Rejeição aparente (%)			69,32%
N-NO₃⁻	Concentração (mg.l ⁻¹)	10838,71	237,10	21361,29
	Rejeição aparente (%)			97,81%
N_{Total}	Concentração (mg.l ⁻¹)	11678,13	494,62	22774,35
	Rejeição aparente (%)			95,76%
Ca²⁺	Concentração (mg.l ⁻¹)	13348,72	187,32	29079,86
	Rejeição aparente (%)			98,60%

Observando a tabela anterior, conclui-se que a membrana SW30 HR possui uma excelente seletividade para o nitrato e cálcio, e uma seletividade razoável para o amónio.

Somando as quantidades de azoto no final do ensaio no concentrado, obteve-se um teor total de azoto de 22,77 g/l, que corresponde a 2,28 % de N. O teor experimental de azoto total obtido no final do ensaio de concentração correspondeu praticamente ao dobro da percentagem de azoto inicial (1,2% de N), o que faz sentido tendo em conta o fator de concentração obtido (2,14).

Calculando e comparando a percentagem de azoto total obtida na corrente de concentrado no terceiro estágio de osmose inversa relativo ao estudo do sistema de purificação de condensados de nitrato de amónio, obteve-se uma percentagem de azoto total de 2,23 (Noworyta et al., 2003). Comparando com o valor obtido experimentalmente pode-se observar a existência de limitação do processo de osmose inversa para concentrar soluções.

3.1.2.2.6 Análise ADP-Fertilizantes

Após a conclusão do ensaio realizado em modo de concentração, foram recolhidos em dois recipientes o permeado e o concentrado final resultante e posteriormente analisados nos laboratórios da ADP-Fertilizantes. Na tabela 3.8, encontram-se representados os valores obtidos, assim como a análise global relativa a cada ião e a percentagem de rejeição global aparente.

Tabela 3.8 - Análises realizadas no laboratório da ADP-Fertilizantes relativamente ao ensaio em modo de concentração

Parâmetros	A	P	C	Recuperação	Perda	Retido na membrana	Rejeição
pH	6,7	6,8	6,9	-	-	-	-
Condutividade (mS.cm ⁻¹)	45,0	2,1	85,1	-	-	-	-
Cloretos (mg.l ⁻¹)	291,8	7,0	606,0	97,26%	1,28%	1,47%	98,84%
N-NH ₄ ⁺ (mg.l ⁻¹)	880,0	158,0	1367,0	72,75%	9,55%	17,71%	88,44%
N-NO ₃ ⁻ (mg.l ⁻¹)	10920,0	604,0	18885,0	80,99%	2,94%	16,07%	96,80%
N _{total} (mg.l ⁻¹)	11800,0	762,0	20252,0	80,38%	3,43%	16,19%	93,54%
Ca ²⁺ (mg.l ⁻¹)	9860,0	433,0	17800,0	84,54%	2,33%	13,12%	97,57%

A letra A corresponde às análises efetuadas da solução de nitrato de cálcio após a sua preparação (anexo II), e as letras P e C correspondem às análises realizadas na ADP-Fertilizantes para o permeado e concentrado obtido no final do ensaio em modo de concentração.

Obtiveram-se rejeições globais aparentes bastante elevadas para os cloretos (98,84%), nitrato (96,80%) e cálcio (97,57%), e uma rejeição relativamente inferior para o amónio (88,44%).

Existiu uma boa recuperação dos vários iões, superior a 80%, existindo uma perda considerável na membrana devido a uma possível precipitação ou absorção na sua superfície. Existiu ainda uma pequena perda dos vários compostos dissolvidos no solvente que atravessou a membrana.

Comparando os valores obtidos na tabela 3.8 com a tabela 3.7, as determinações efetuadas nos dois laboratórios encontram-se relativamente próximas, existindo apenas alguma discrepância na determinação do cálcio que poderá estar associada a erros no método utilizado pela ADP-Fertilizantes.

Obteve-se uma seletividade da membrana para o íão amónio superior para as análises realizadas na ADP-Fertilizantes. A seletividade baixa originada a partir da determinação do teor de amónio nas amostras na faculdade poderá estar associada a pequenos erros de leitura do eletrodo específico para o íão amónio.

Os cloretos não foram analisados na faculdade de ciências e tecnologias, pois não era uma análise importante a ter em conta na primeira parte do estudo. No entanto, observando a concentração de cloretos presente no permeado (tabela 3.8), é evidente a ótima rejeição global aparente deste íão pela membrana (98,84%). Devido à seletividade elevada da membrana para o íão cloreto, existe a necessidade de efetuar uma lavagem do granulador com uma água muito pura para futuramente não ocorrer danificações dos equipamentos se a solução for concentrada e introduzida no processo produtivo.

Observa-se ainda na tabela 3.8 a acumulação de alguns compostos na superfície da membrana que facilmente foram removidos após uma lavagem com água, evitando a aplicação de lavagem química da membrana. Este aspeto é muito importante, pois no caso de se adquirir uma unidade de osmose inversa, os custos associados à manutenção de membranas serão reduzidos devido à pouca necessidade de aplicação de processos químicos para remover os sólidos acumulados na sua superfície.

3.2 Purificação dos diferentes tipos de água utilizados na ADP-Fertilizantes

Para efetuar a purificação dos diferentes tipos de água da unidade fabril para utilizar em futuras lavagens do granulador da unidade produtora de nitrato de cálcio, foram recolhidas e testadas três tipos de água presentes na unidade fabril. Foi recolhida uma amostra de um dos furos da fábrica, o JK-1. Recolheu-se novamente uma amostra da água da rede de incêndios, pois a composição deste tipo de água pode variar, pois é originada a partir das purgas do 2º circuito de refrigeração da UFAA e recolheu-se também uma amostra de água do 2º circuito.

Os ensaios de recirculação total na segunda parte do estudo foram realizados com uma temperatura de alimentação constante de 19°C, pressão de operação de 58 bar e um caudal de alimentação ao módulo de osmose inversa de 300 l/h.

3.2.1 Ensaio de recirculação total

Os ensaios de recirculação total consistiram na recirculação da corrente de retido e permeado para o depósito de alimentação com o objetivo de avaliar a existência de variações da concentração da alimentação. Assim, através da análise do fluxo de permeado e da estabilidade do sistema pode-se averiguar a existência de perturbações na membrana tendo em conta o tipo de água utilizado.

No anexo IV encontra-se as análises realizadas nos laboratórios da ADP-Fertilizantes para os diferentes tipos de água recolhidos.

3.2.1.1 Água de furos JK-1

Foi realizado um ensaio de recirculação total à água proveniente do furo JK-1. Na figura 3.9 encontra-se representado o fluxo específico de permeado em função do tempo de operação.

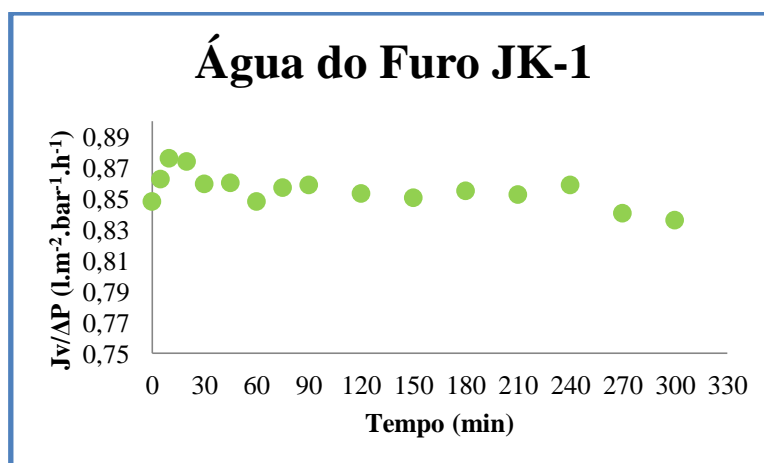


Figura 3.9 – Fluxo específico de permeado em função do tempo de operação relativamente à água do furo JK-1

Observando o gráfico, não existe praticamente variação do fluxo específico de permeado, com um fluxo específico médio de $0,86 \text{ L.m}^{-2}.\text{bar}^{-1}.\text{h}^{-1}$ durante o ensaio, o que permite afirmar que não existe perturbações, nomeadamente acumulação/precipitação de compostos na superfície da membrana devido à composição deste tipo de água.

Com os valores de fluxo específico de permeado, viscosidade absoluta da água a 19°C e temperatura à qual decorreu o ensaio, determinou-se a resistência total da membrana durante o ensaio, representada na figura 3.10.

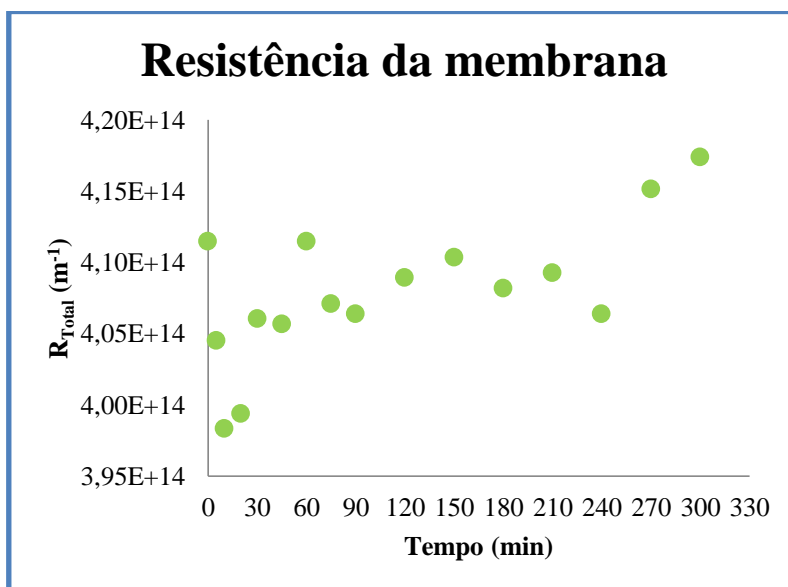


Figura 3.10 – Resistência da membrana durante o ensaio de recirculação total relativo à água do furo JK-1

Observa-se um ligeiro aumento da resistência total que não é significativo (escala das ordenadas muito reduzida). Observando a determinação da permeabilidade hidráulica e resistência da membrana depois do ensaio, a resistência obtida foi muito próxima da determinada antes do ensaio (anexo V, segunda parte do estudo). A água do furo JK-1 não apresenta nenhum risco de *fouling* da membrana ou outro tipo de perturbações.

3.2.1.2 Água da rede de incêndios

Realizou-se um ensaio em modo de recirculação total para a água da rede de incêndios com o objetivo de observar o comportamento do sistema de osmose inversa na presença deste tipo de água e analisar a água obtida na corrente de permeado. Este tipo de água já foi operado em recirculação total na 1ª parte do estudo, mas o objetivo na primeira parte do estudo foi verificar a ocorrência de instabilidade no sistema de osmose inversa, pois a solução de nitrato de cálcio a concentrar foi preparada utilizando este tipo de água. Apesar de ser o mesmo tipo de água, a

concentração dos vários compostos presentes nesta água podem variar, pois é originada a partir das purgas da água de 2º circuito de refrigeração.

Na figura 3.11 encontra-se representado o fluxo específico de permeado durante o ensaio de recirculação total. Desprezando o primeiro valor experimental que não faz sentido de acordo com os restantes valores obtidos, verifica-se que o fluxo específico de permeado manteve-se constante durante o ensaio, com um fluxo específico médio de $0,88 \text{ L.m}^{-2}.\text{bar}^{-1}.\text{h}^{-1}$.

Observando o comportamento do fluxo específico, não existe a ocorrência de perturbações significativas na superfície da membrana.

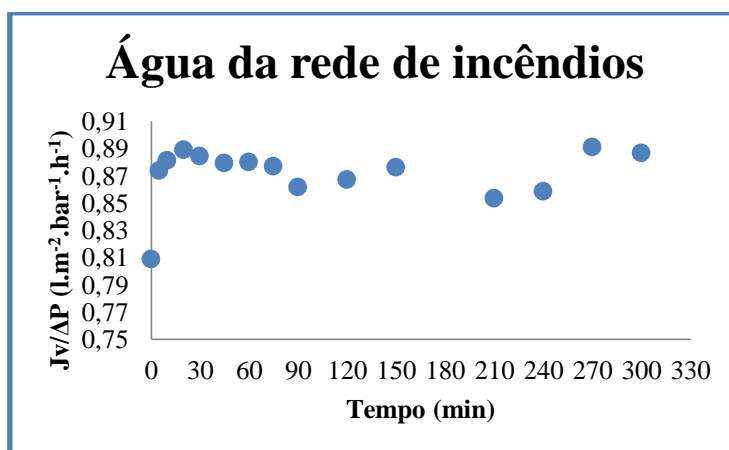


Figura 3.11 – Fluxo específico de permeado relativo ao ensaio de recirculação total da água da rede de incêndios

Foi determinada a resistência da membrana durante o ensaio de recirculação total para este tipo de água e obteve-se o gráfico presente na figura 3.12.

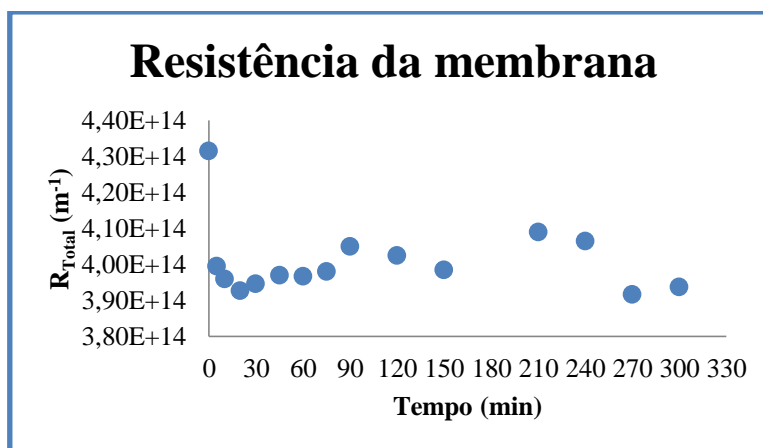


Figura 3.12 – Resistência da membrana durante o ensaio de recirculação total da água da rede de incêndios

Desprezando o primeiro ponto experimental, a resistência total da membrana manteve-se praticamente constante durante o ensaio, não evidenciando problemas na membrana devido à composição da água da rede de incêndios.

A membrana apresentou uma permeabilidade hidráulica antes e depois do ensaio igual, demonstrando a boa aptidão da membrana para este tipo de água (Anexo V, segunda parte do estudo).

3.2.1.3 Água do 2º Circuito

Posteriormente efetuou-se um ensaio de recirculação total utilizando como alimentação a água do 2º circuito. Na figura 3.13, observa-se o comportamento do fluxo específico de permeado durante o tempo de operação. Inicialmente apresenta um valor pequeno que poderá ter sido originado da má leitura do fluxo no instante $t=0$ minutos. Durante o ensaio, o fluxo específico sofreu uma pequena diminuição, pouco significativa. Esta pequena diminuição poderá estar associada a uma pequena precipitação ou acumulação de alguns sais na superfície da membrana.

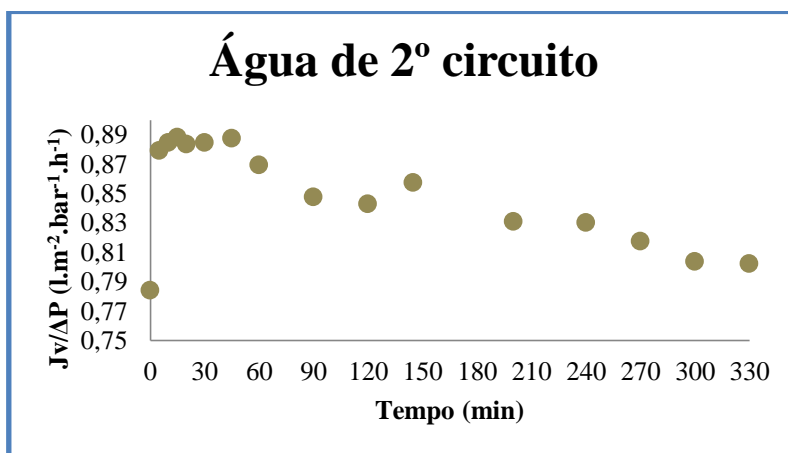


Figura 3.13 – Fluxo específico de permeado referente ao ensaio de recirculação total com água do 2º circuito

Observando a figura correspondente à resistência da membrana durante o ensaio de recirculação total, verifica-se um aumento pouco significativo da resistência da membrana ao longo do ensaio. Esta resistência crescente poderá ter sido originada devido a uma pequena acumulação de sais e outros compostos presentes neste tipo de água na superfície da membrana. O primeiro ponto, como já foi referido anteriormente, deriva de uma má leitura do fluxo de permeado no instante $t=0$ e deve ser desprezado.

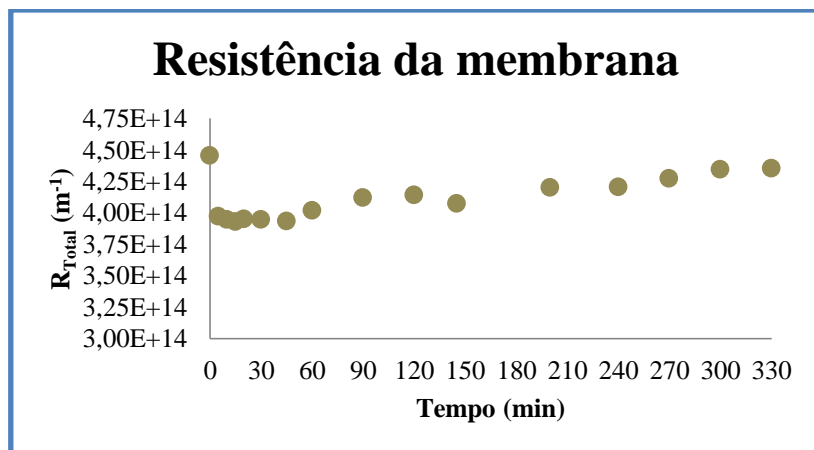


Figura 3.14 – Resistência da membrana durante o ensaio de recirculação total da água de 2º circuito

Antes e depois de cada ensaio de recirculação total efetuou-se a medição da permeabilidade hidráulica da membrana (anexo V, segunda parte do estudo) e esta não apresentou nenhuma variação considerável.

A membrana SW30 HR, com base na observação dos fluxos específicos de permeado obtido durante os vários ensaios apresenta uma excelente performance para qualquer um dos tipos de água utilizados.

3.2.1.4 Determinação da eficiência dos ensaios realizados aos diferentes tipos de água

3.2.1.5 Análise da condutividade dos diferentes tipos de água da UFAA

Para analisar a eficiência da membrana SW30 para purificar os diferentes tipos de água utilizados na ADP-Fertilizantes, procedeu-se à determinação das condutividades das amostras de permeado e alimentação recolhidas durante os três ensaios de recirculação total.

3.2.1.5.1 Condutividade

Na figura 3.15, encontram-se representadas as condutividades das amostras recolhidas da alimentação dos três ensaios realizados de recirculação total.

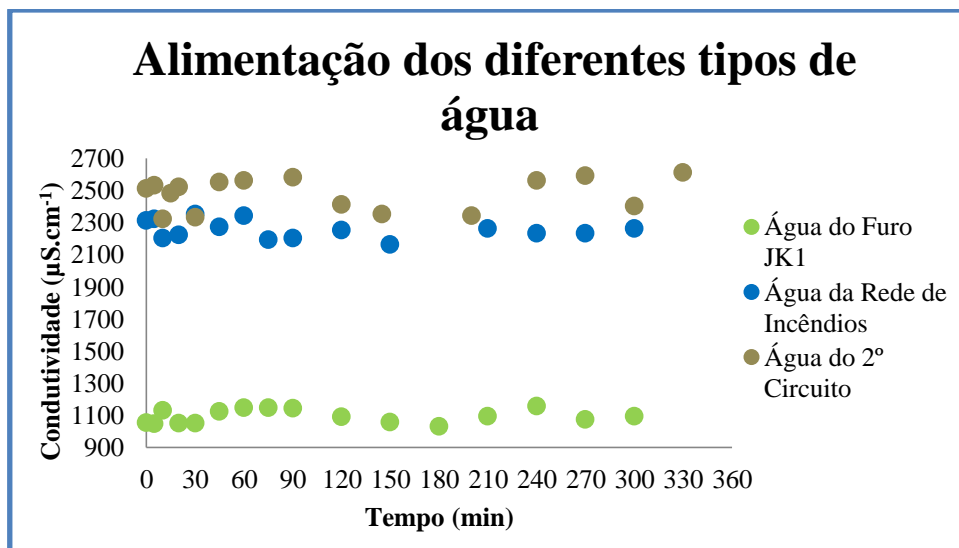


Figura 3.15 – Condutividades relativas às alimentações dos três ensaios realizados

Observando as análises efetuadas na ADP-Fertilizantes que se encontram no anexo IV, a água do furo JK-1, comparada com os outros dois tipos de água, é uma água bastante mais limpa apresentando uma condutividade bastante inferior. Como já era esperado a água de 2º circuito e a água da rede de incêndios apresentam uma condutividade bastante superior à água do furo JK-1 e os valores de condutividade elétrica muito parecidas entre elas, o que faz sentido, pois a água da rede de incêndios é originada a partir das purgas da água de 2º circuito.

Analisando globalmente a condutividade da alimentação dos três tipos de água, observa-se que não houve praticamente variações da condutividade da alimentação durante os três ensaios de recirculação total, demonstrando, aparentemente uma concentração da alimentação dos vários tipos de água constante durante o tempo de operação.

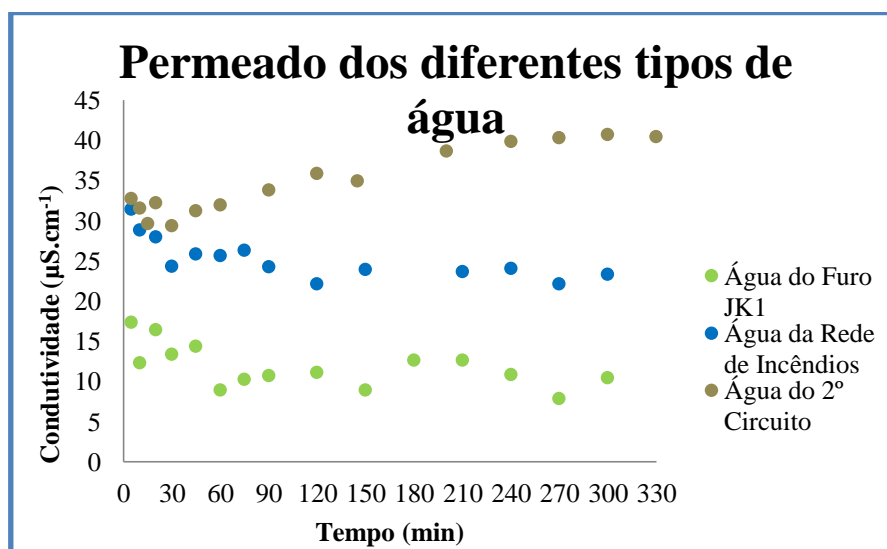


Figura 3.16 – Condutividades relativas ao permeado obtido em cada ensaio realizado

Na figura 3.16, observa-se a determinação das condutividades dos permeados obtidos durante cada ensaio. A água do furo JK-1 apresentou uma condutividade mais baixa durante o ensaio que poderá ser associada à inferior quantidade de sais presentes neste tipo de água que implica uma melhor rejeição por parte da membrana.

A água de 2º circuito, por outro lado, sendo a água que possui uma maior quantidade de cloretos (anexo IV), apresenta um ligeiro aumento da condutividade à medida que o ensaio foi decorrendo e poderá estar associada à diminuição de seletividade da membrana para alguns compostos presentes neste tipo de água.

Relativamente à água da rede de incêndios, inicialmente apresentou um valor de condutividade semelhante à água de 2º circuito que com o decorrer do tempo de operação foi diminuindo até estabilizar nos 22,5 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

No gráfico seguinte encontram-se representados a “rejeição aparente” obtida para cada tipo de água. Esta “rejeição” foi calculada utilizando os valores obtidos de condutividade para as amostras de permeado e alimentação (anexo IX).

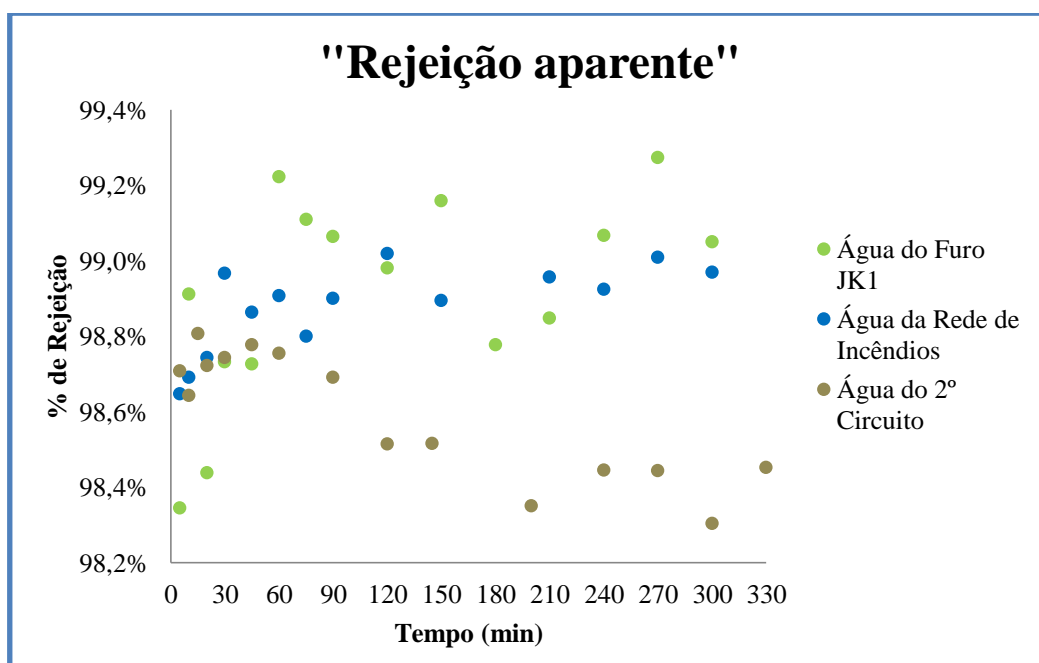


Figura 3.17 – “Rejeição aparente” obtida para os diferentes tipos de água

Observando a figura 3.17, a água de 2º circuito apresenta uma pequena diminuição da rejeição ao longo do ensaio, no entanto obteve-se uma rejeição média muito boa para este tipo de água de 98,59% e uma “rejeição global aparente” também muito boa de 98,2%.

A água de furos e a água da rede de incêndios apresentaram uma “rejeição aparente” durante o ensaio muito boa, superior a 98,34%, resultando numa “rejeição média” excelente de 98,91%

para a água de furos e 98,88% para a água da rede de incêndios e uma excelente “rejeição global aparente” para estes dois tipos de água, 99,02% para a água de furos e 98,97 para a água da rede de incêndios.

A membrana, com base nas determinações efetuadas de condutividade, apresenta uma performance muito elevada para qualquer um dos tipos de água.

3.2.1.6 Análise do íon cloreto durante os ensaios realizados com os diferentes tipos de água da UFAA

A quantidade de cloretos presentes nas amostras de permeado e alimentação recolhidas durante os vários ensaios de recirculação total encontram-se representadas nas figuras 3.18 e 3.19. Com base nas análises efetuadas inicialmente no laboratório da ADP-Fertilizantes (anexo IV) e posteriormente a análise da condutividade das amostras, espera-se obter uma seletividade da membrana relativamente elevada para aos íões presentes nos diferentes tipos de água.

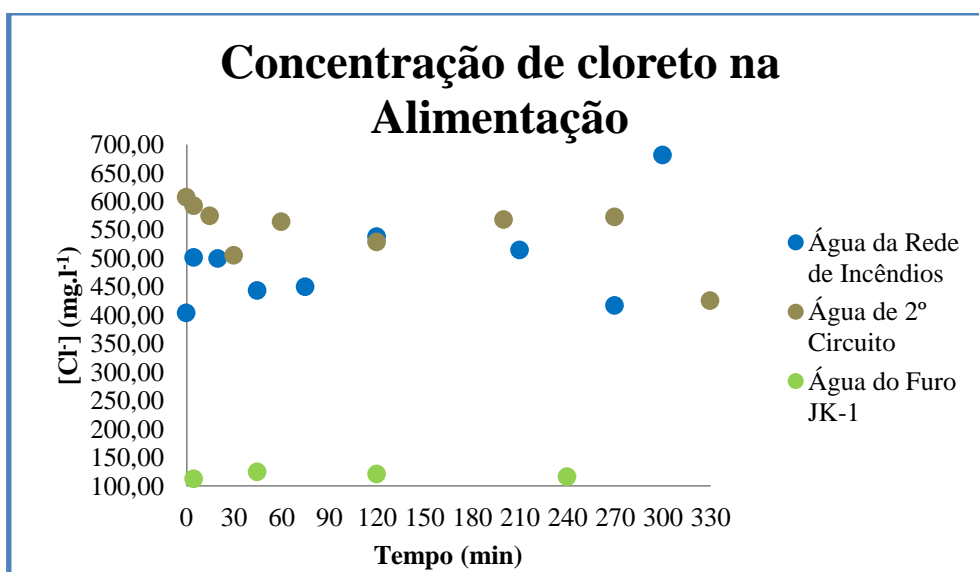


Figura 3.18 – Concentração de íon cloreto nas amostras de alimentação recolhidas durante os vários ensaios

Observando o gráfico 3.18, a concentração de cloretos na alimentação da água da rede de incêndios e de 2º circuito sofreu algumas variações durante o ensaio que poderão estar associadas a perturbações na membrana ou algum erro associado à determinação do teor de cloretos nas amostras, enquanto a água de furos manteve-se praticamente constante durante o ensaio (117,49 mg/l).

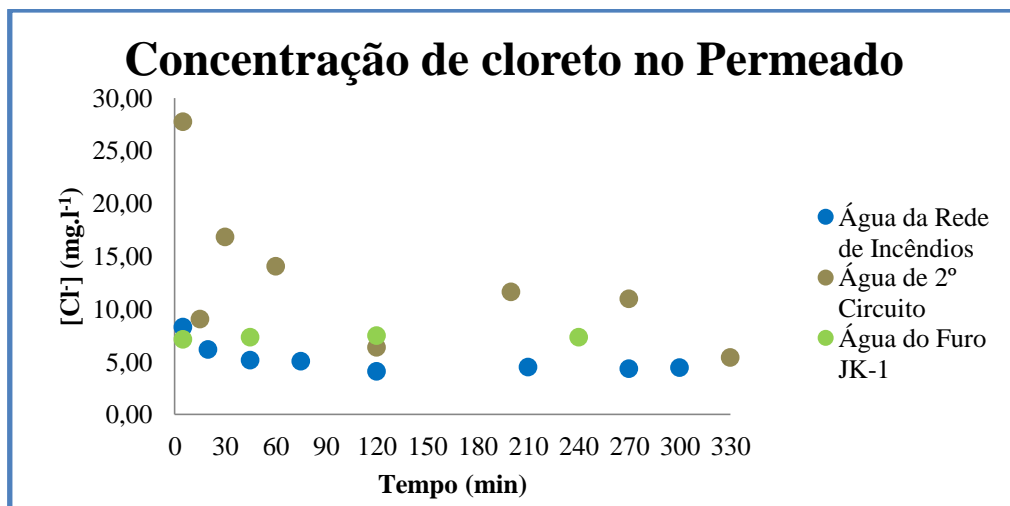


Figura 3.19 – Concentração de ião cloreto nas amostras de permeado recolhidas durante os vários ensaios

Observando a figura 3.19, obtiveram-se resultados muito bons para a água do furo JK-1 e água da rede de incêndios com concentrações de ião cloreto a variar abaixo dos 10 mg/l. A concentração de ião cloreto no permeado do ensaio da água de 2º circuito apresenta inicialmente um valor superior a 25 mg/l de cloretos, diminuindo a sua concentração no permeado durante o ensaio até se obter no final uma concentração inferior a 10 mg/l. Em qualquer um dos tipos de água utilizados, obteve-se uma excelente remoção de cloretos.

Efetuuou-se o cálculo da percentagem de rejeição do ião cloreto durante os vários ensaios que pode ser observado na figura 3.20. A água da rede de incêndios apresentou uma percentagem de rejeição a variar entre os 98 e os 99%, e a água de 2º circuito apresentou também um bom resultado, mas ligeiramente inferior. A água do furo JK-1 apresentou uma percentagem de remoção inferior, entre os 93 a 94%.

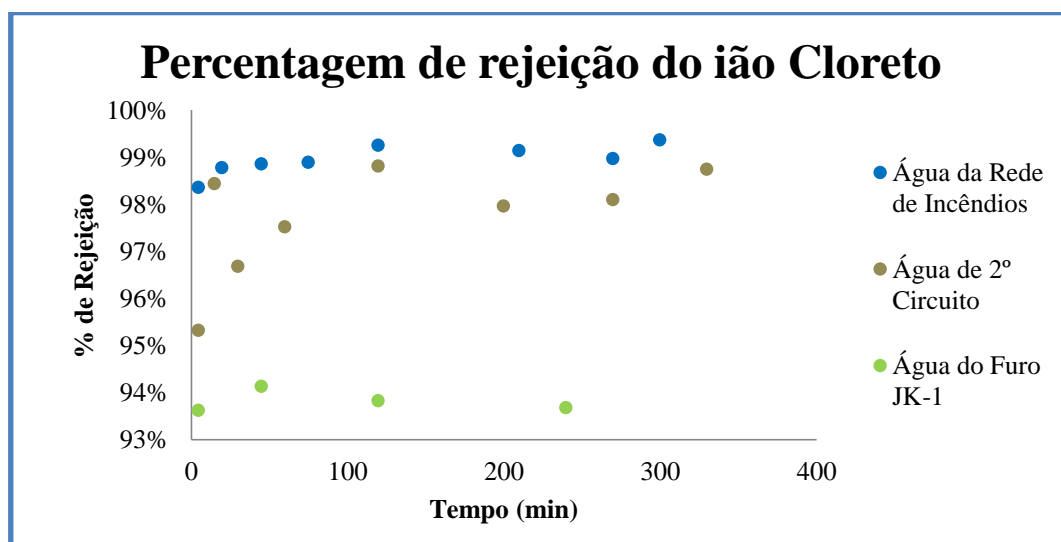


Figura 3.20 – Percentagem de rejeição de ião cloreto durante os vários ensaios

Observando a tabela 3.9, observa-se a percentagem de rejeição global aparente de cloretos para cada ensaio, obtendo-se rejeições excelentes para a água da rede de incêndios e de 2º circuito.

Tabela 3.9 – Rejeição global aparente do íão cloreto para os diferentes tipos de água

Tipo de água	Rejeição Global aparente Cl⁻ (%)
Água de furos	93,46
Água da rede de incêndios	98,91
Água de 2º circuito	99,12

A membrana SW30 HR apresentou uma excelente seletividade para as duas águas com pior composição. A implementação e utilização do processo de osmose inversa para purificar os dois tipos de água com pior composição da UFAA poderá ser uma boa escolha para se obter um efluente de lavagem com uma concentração de cloretos inferior a 20 mg/l.

4 Conclusões e Trabalho Futuro

Com este estudo sobre a aplicação da osmose inversa para concentrar a solução de nitrato de cálcio, representativa do efluente de lavagem da unidade produtora de nitrato de cálcio, chegou-se à conclusão que a osmose inversa é limitada para concentrar o efluente, obtendo-se uma percentagem de azoto total experimental de 2,28 %.

Durante o ensaio de concentração apenas se conseguiu obter uma percentagem de azoto total de 2,28 % e um fator de concentração de 2.14, o que não é interessante para a empresa pois a introdução desta solução concentrada no processo produtivo iria diluir a corrente concentrada e consequentemente originar elevados gastos de energia para concentrar.

Para que o processo de osmose inversa fosse vantajoso, o efluente de lavagem teria de ser concentrado até se obter uma percentagem total de azoto entre 8 a 10 %, o que nestas condições já seria considerado um adubo líquido e seria economizado nitrato de cálcio (adubo) para preparar soluções de nitrato de cálcio na fábrica de adubos líquidos. A introdução no processo produtivo de uma solução com uma percentagem de 8 a 10 % de azoto total já seria vantajoso, pois os gastos a concentrar no processo fabril seriam inferiores.

Por outro lado, na segunda parte do estudo, a osmose inversa mostrou ser uma técnica de separação muito boa para purificar qualquer um dos três tipos de água utilizados na unidade fabril, com melhor performance da membrana SW30 HR para remover os cloretos presentes nos dois tipos de água com pior composição, a água de 2º circuito e água da rede de incêndios.

Como já tinha sido referido, um dos grandes problemas presentes no efluente de lavagem é que este possui na sua composição, cloretos numa gama de concentração variável, 300 a 600 mg/l. Com a introdução de um estágio de osmose inversa conseguir-se-ia produzir cerca de 40 a 60 m³ de permeado por mês, com uma concentração média de cloretos de 10 mg/l, que seria armazenado e posteriormente utilizado na lavagem do granulador. Na figura 4.1, encontra-se representado o esquema proposto pelo gabinete técnico para aproveitamento do efluente gerado durante a lavagem do granulador, onde se encontra incluída uma unidade de osmose inversa. A unidade de osmose será instalada perto do tanque da rede de incêndios, sendo a corrente de retido retornada ao tanque e a corrente de permeado armazenada. Quando ocorrer a paragem da granulação, efetuar-se-á a lavagem do granulador com a água purificada e armazenar-se-á o efluente em dois tanques (já existentes), cada um com uma capacidade de 200 m³.

Apesar deste efluente apresentar uma pequena percentagem de azoto, poderá ter utilidade na preparação de soluções de nitrato de cálcio na fábrica de adubos líquidos, onde apenas será necessário aferir a quantidade de nitrato de cálcio (adubo) para obter a especificação da solução final. Poderá ainda ser enviado para o exterior (unidade Fabril de Setúbal), onde existe o consumo de água de granulações com alguma carga de nutrientes. No caso de se efetuar uma lavagem com uma elevada percentagem de azoto, o efluente poderá ser introduzido na etapa de concentração do processo produtivo de nitrato de cálcio.

Um processo que proponho para ser estudado futuramente para concentrar o efluente de lavagem do granulador é a utilização do processo de separação por osmose direta usando uma *draw solution* com uma concentração elevadíssima. Com a introdução desta *draw solution* muito concentrada, a água presente no efluente de lavagem por osmose natural atravessaria a membrana para a solução mais concentrada (*draw solution*), concentrando o efluente.

Os aspetos importantes a ter em conta e que devem ser estudos são:

- Escolha da *draw solution*;
- Obtenção da percentagem de azoto elevada (8 a 10%);
- Como remover a água da *draw solution* economicamente;
- Estudar o comportamento da membrana relativamente à existência de contaminação do efluente de lavagem a partir da *draw solution*.

5 Referencias Bibliográficas

- Awadalla, F. T., Striez, C., & Lamb, K. (1994). Sep. Sci. and Technol., 29, 483–495.
- Baker, R. W. (2012). *Membrane Technology and Applications*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd. doi:10.1002/9781118359686
- Chaabane, T., Taha, S., Taleb Ahmed, M., Maachi, R., & Dorange, G. (2006). Removal of copper from industrial effluent using a spiral wound module — film theory and hydrodynamic approach. *Desalination*, 200(1-3), 403–405. doi:10.1016/j.desal.2006.03.348
- Chang, L. (1996). Environ. Progress, 15, 28–36.
- Dow Water & Process Solutions. (n.d.). FILMTEC™ Reverse Osmosis Membranes Technical Manual.
- Fritzmam, C., Löwenberg, J., Wintgens, T., & Melin, T. (2007). State-of-the-art of reverse osmosis desalination. *Desalination*, 216(1-3), 1–76. doi:10.1016/j.desal.2006.12.009
- Fu, G., Cai, T., & Li, Y. (2011). Concentration of ammoniacal nitrogen in effluent from wet scrubbers using reverse osmosis membrane. *Biosystems Engineering*, 109(3), 235–240. doi:10.1016/j.biosystemseng.2011.04.005
- GE Water & Process Technologies. (2009). SEPA * CF II.
- Jesus, D. F., Leite, M. F., Silva, L. F. M., Modesta, R. D., Matta, V. M., & Cabral, L. M. C. (2007). Orange (Citrus sinensis) juice concentration by reverse osmosis, 81, 287–291. doi:10.1016/j.jfoodeng.2006.06.014
- Karabelas, a. J., Yiantios, S. G., Metaxiotou, Z., Andritsos, N., Akiskalos, a., Vlachopoulos, G., & Stavroulias, S. (2001). Water and materials recovery from fertilizer industry acidic effluents by membrane processes. *Desalination*, 138(1-3), 93–102. doi:10.1016/S0011-9164(01)00250-8
- Katri, H., Eva, P., Virpi, V., Nora, P., & Mika, M. (2009). Concentration of ammonium and nitrate from mine water by reverse osmosis and nano fi ltration, 240(September 2007), 2–6. doi:10.1016/j.desal.2008.02.027
- Kucera, J. (2010). *Reverse Osmosis, Industrial Applications and Processes*. John Wiley&Sons, New Jersey, USA. Scrivener.
- McCabe, W. L., Smith, J. C., & Harriott, P. (1993). *Unit Operations of Chemical Engineering*. (McGraw-Hill, Ed.) (5^a ed.). New York.
- Mulder, M. (1996). *Basic Principles of Membrane Technology*. Netherlands: Kluwer Academic Publishers.
- Noworytaa, A., Koziolb, T., & Trusek-Holownia, A. (2003). A system for cleaning condensates containing ammonium nitrate by the reverse osmosis method, 156(May), 397–402.
- Richardson, J. F., & Harker, J. H. (2002). *Coulson and Richardson's Chemical Engineering*. (Butterworth-Heinemann, Ed.) (Fifth., Vol. 2). Elsevier.

- Singh, R. (2006). *Hybrid Membrane Systems for Water Purification* (1^a ed.). Amsterdam: Elsevier.
- UNIDO, & IFDC. (1998). *Fertilizer Manual*. (O. U. N. I. D. UNIDO & D. C. I. F. IFDC, Eds.) (3rd ed., p. 615). Kluwer Academic Publishers.
- Winston, W., & Kamalesh, K. (1992). *Membrane Handbook*. New York: Van Nostrand Reinhold.

6 Anexos

Anexo I – Cálculo da pressão osmótica total da solução preparada

Para o cálculo da pressão osmótica utilizou-se o $R=0,082 \text{ L.bar.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ e a temperatura à qual se realizou os ensaios de recirculação total e de concentração, 296 K.

Para o ião nitrato tem-se a seguinte pressão osmótica:

$$\Pi_{NO_3^-} = \frac{48,97 \times 0,08 \times 296}{62} = 19,17 \text{ bar}$$

Para o ião amónio obteve-se a seguinte pressão osmótica:

$$\Pi_{NH_4^+} = \frac{1,29 \times 0,08 \times 296}{18} = 1,74 \text{ bar}$$


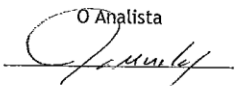

Para o ião cálcio obteve-se a seguinte pressão osmótica:

$$\Pi_{Ca^{2+}} = \frac{14,36 \times 0,08 \times 296}{40} = 8,71 \text{ bar}$$


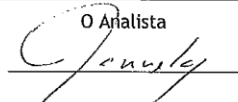
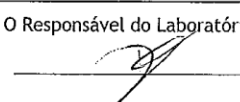
A pressão osmótica total é dada pela soma das pressões osmóticas obtidas para cada espécie.

$$\Pi = \Pi_{NO_3^-} + \Pi_{NH_4^+} + \Pi_{Ca^{2+}} = 19,17 + 1,74 + 8,71 = 29,62 \text{ bar}$$

Anexo II - Análises efetuadas pelo laboratório da ADP-Fertilizantes referente à solução de nitrato de cálcio preparada com uma concentração de 77,55 g.L⁻¹


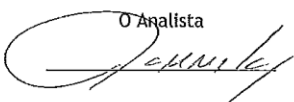
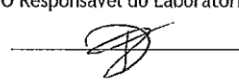
		Proveniência: GT	B. Análise nº 080																						
		Produto: Adubo Líquido																							
Unidade Fabril de Adubos de Alverca Laboratório	Para: DUF, Lab, GT	Entrada nº 14583																							
<p>Solução de Nitrato de Cálcio C=77,55 g/l com água da rede de incêndios preparada a 9/10/2013</p>																									
<table> <tr> <td>pH</td> <td>6,73</td> </tr> <tr> <td>Condutividade (mS/cm)</td> <td>45,00</td> </tr> <tr> <td>Densidade</td> <td>1,029</td> </tr> <tr> <td>SiO₂ (mg/l)</td> <td>20,2</td> </tr> <tr> <td>Cloretos (mg/l)</td> <td>291,8</td> </tr> <tr> <td>Azoto Amomiacal (g/l)</td> <td>0,88</td> </tr> <tr> <td>Azoto total (g/l)</td> <td>11,8</td> </tr> <tr> <td>Nitratos (g/l)</td> <td>10,9</td> </tr> <tr> <td>CaO (%)</td> <td>17,8</td> </tr> <tr> <td>TAC (mg/l)</td> <td>100,0</td> </tr> <tr> <td>Sulfatos (mg/l)</td> <td>14,0</td> </tr> </table>				pH	6,73	Condutividade (mS/cm)	45,00	Densidade	1,029	SiO ₂ (mg/l)	20,2	Cloretos (mg/l)	291,8	Azoto Amomiacal (g/l)	0,88	Azoto total (g/l)	11,8	Nitratos (g/l)	10,9	CaO (%)	17,8	TAC (mg/l)	100,0	Sulfatos (mg/l)	14,0
pH	6,73																								
Condutividade (mS/cm)	45,00																								
Densidade	1,029																								
SiO ₂ (mg/l)	20,2																								
Cloretos (mg/l)	291,8																								
Azoto Amomiacal (g/l)	0,88																								
Azoto total (g/l)	11,8																								
Nitratos (g/l)	10,9																								
CaO (%)	17,8																								
TAC (mg/l)	100,0																								
Sulfatos (mg/l)	14,0																								
OBS:																									
O Analista 		O Responsável do Laboratório 																							

Anexo III - Análises realizadas no laboratório da ADP-Fertilizantes relativamente à água da rede de incêndios recolhida no dia 9 de outubro de 2013

 Unidade Fabril de Adubos de Alverca Laboratório	Proveniência: GT	B. Análise nº 081																		
	Produto: Adubo Líquido	Entrada nº 14587																		
Para: DUF, Lab, GT																				
Águas da rede de incendios recebido a 09/10/2013																				
<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 40%;">pH</td> <td style="width: 60%; text-align: right;">7,86</td> </tr> <tr> <td>Condutividade (uS/cm)</td> <td style="text-align: right;">1785</td> </tr> <tr> <td>Silica, SiO₂ (mg/l)</td> <td style="text-align: right;">13</td> </tr> <tr> <td>TH (mg/l)</td> <td style="text-align: right;">517</td> </tr> <tr> <td>DCa (mg/l)</td> <td style="text-align: right;">438</td> </tr> <tr> <td>TAC (mg/l)</td> <td style="text-align: right;">100</td> </tr> <tr> <td>Cloretos (mg/l)</td> <td style="text-align: right;">291</td> </tr> <tr> <td>Na (mg/l)</td> <td style="text-align: right;">108</td> </tr> <tr> <td>Sulfatos (mg/l)</td> <td style="text-align: right;">56</td> </tr> </table>			pH	7,86	Condutividade (uS/cm)	1785	Silica, SiO ₂ (mg/l)	13	TH (mg/l)	517	DCa (mg/l)	438	TAC (mg/l)	100	Cloretos (mg/l)	291	Na (mg/l)	108	Sulfatos (mg/l)	56
pH	7,86																			
Condutividade (uS/cm)	1785																			
Silica, SiO ₂ (mg/l)	13																			
TH (mg/l)	517																			
DCa (mg/l)	438																			
TAC (mg/l)	100																			
Cloretos (mg/l)	291																			
Na (mg/l)	108																			
Sulfatos (mg/l)	56																			
OBS:																				
O Analista 	2013/10/16	O Responsável do Laboratório 																		

RQ-UFAA-039/rev.05/2013.01.01

Anexo IV - Análises realizadas no laboratório da ADP-Fertilizantes relativamente aos três tipos de água presente na unidade fabril recolhidas no dia 12 de novembro de 2013

		Proveniência: GT		B. Análise nº 091	
		Produto: Águas			
Unidade Fabril de Adubos de Alverca Laboratório		Para: DUF, Lab, GT		Entrada nº	
Análise extra de águas colhidas a 12/11/2013					
Nº Entrada	16164	16165	16166		
	JK-1	R.Incend.	2º Circ.		
pH	7,48	7,93	9,56		
Condutividade (mS/cm)	0,998	2,08	2,68		
Óleos (mg/l)	0,4	1,2	0,4		
Cloretos (mg/l)	113,6	379,8	386,9		
OBS:					
O Analista		2013/11/15		O Responsável do Laboratório	
					

Anexo V – Determinação da permeabilidade hidráulica da membrana antes e depois de cada ensaio

Primeira parte do estudo

Após a linearização dos valores experimentais, determinou-se a permeabilidade hidráulica e a resistência da membrana. Obteve-se uma permeabilidade hidráulica da membrana de $1,16 \text{ L.m}^{-2}.\text{bar}^{-1}.\text{h}^{-1}$ e uma resistência de $3,32\text{E}+14 \text{ m}^{-1}$. A resistência foi determinada através da equação 4 e com a viscosidade absoluta da água a 23°C , igual a $5,59\text{E}-12 \text{ bar.h}$.

Tabela 6.1 – Determinação da permeabilidade hidráulica e da resistência da membrana com a água da rede e com a água da rede de incêndios

ΔP (Bar)	Água da rede	Água da rede de incêndios
	$J_v (\text{L.m}^{-2}.\text{h}^{-1})$	$J_v (\text{L.m}^{-2}.\text{h}^{-1})$
10	11,56	9,11
20	21,70	20,91
30	34,64	33,12
40	43,05	44,76
50	58,51	55,24
58	66,96	63,05
$L_p (\text{L.m}^{-2}.\text{bar}^{-1}.\text{h}^{-1}) =$	1,16	1,13
$R_m (\text{m}^{-1}) =$	$3,32\text{E}+14$	$3,42\text{E}+14$

Comparando a permeabilidade na tabela 6.1, observa-se uma ligeira diminuição da permeabilidade hidráulica da membrana para a água da rede de incêndios. Existe também um pequeno aumento da resistência da membrana que pode ser devido à composição da água da rede de incêndios. Esta possui alguns compostos que podem estar na origem desta pequena variação.

Tabela 6.2 – Determinação da permeabilidade hidráulica da membrana antes e depois do ensaio de recirculação total com a água da rede de incêndios

ΔP (Bar)	Antes	Depois
	$J_v (\text{L.m}^{-2}.\text{h}^{-1})$	$J_v (\text{L.m}^{-2}.\text{h}^{-1})$
10	10,90	10,59
20	23,65	21,10
30	35,91	33,67
40	48,87	43,66
50	60,08	53,25
58	69,41	62,10
$L_p (\text{L.m}^{-2}.\text{bar}^{-1}.\text{h}^{-1}) =$	1,22	1,07
$R_m (\text{m}^{-1}) =$	$3,17\text{E}+14$	$3,61\text{E}+14$

Após o ensaio de recirculação total da água da rede de incêndios, ouve uma diminuição da permeabilidade hidráulica. Esta diminuição poderá ser devida a uma pequena acumulação de compostos presentes na alimentação na superfície da membrana afetando o fluxo de permeado. Antes de se efetuar a determinação da permeabilidade hidráulica do próximo ensaio, a membrana foi lavada com água durante a noite e recuperou totalmente a sua permeabilidade.

Tabela 6.3 – Determinação da permeabilidade hidráulica da membrana antes e depois do ensaio de recirculação total com a solução de nitrato de cálcio

ΔP (Bar)	Antes	Depois
	J_v (L.m ⁻² .h ⁻¹)	J_v (L.m ⁻² .h ⁻¹)
10	10,82	6,28
20	23,26	17,29
30	35,17	28,13
40	47,08	38,60
50	59,17	47,80
58	67,45	56,23
L_p (L.m ⁻² .bar ⁻¹ .h ⁻¹) =	1,19	1,03
R_m (m ⁻¹) =	3,26E+14	3,74E+14

Comparando a permeabilidade hidráulica da membrana antes de depois do ensaio de recirculação total, observa-se uma redução significativa. Devido à composição da solução de nitrato de cálcio, poderá ter ocorrido a precipitação de alguns sais na superfície da membrana dificultando a permeação de água através da membrana. Após a lavagem com água durante a noite, a membrana recuperou a sua permeabilidade como se pode observar na tabela 6.7.

Tabela 6.4 - Determinação da permeabilidade hidráulica da membrana antes e depois do ensaio de concentração com a solução de nitrato de cálcio

ΔP (Bar)	Antes	Depois
	J_v (L.m ⁻² .h ⁻¹)	J_v (L.m ⁻² .h ⁻¹)
10	10,29	6,43
20	22,07	15,98
30	36,08	26,84
40	47,78	37,27
50	59,43	47,12
58	68,40	54,13
L_p (L.m ⁻² .bar ⁻¹ .h ⁻¹) =	1,22	1,01
R_m (m ⁻¹) =	3,17E+14	3,84E+14

Após a realização do ensaio em modo de concentração, procedeu-se novamente à medição da permeabilidade hidráulica da membrana e obteve-se o valor de permeabilidade hidráulica mais baixo. Este baixo valor deve-se à concentração da solução e posterior acumulação de alguns sais na superfície da membrana. Apesar desta redução significativa da permeabilidade hidráulica,

após a lavagem durante a noite da membrana, a membrana recuperou a sua permeabilidade que se encontra determina na tabela 6.9.

Tabela 6.5 – Determinação da permeabilidade hidráulica da membrana depois da lavagem com água durante a noite

ΔP (Bar)	J_v (L.m ⁻² .h ⁻¹)
10	9,94
20	21,76
30	34,20
40	45,94
50	58,55
58	66,52
L_p (L.m ⁻² .bar ⁻¹ .h ⁻¹) =	1,19
R_m (m ⁻¹) =	3,24E+14

Existe um pequeno fenómeno de *fouling* da membrana, mas que não apresenta um grande problema pois não foi preciso nenhum tratamento especial para remover os compostos acumulados na superfície da membrana. Bastou uma pequena lavagem com água da rede após cada ensaio para recuperar a permeabilidade hidráulica da membrana.

Segunda parte do estudo

Na segunda parte do presente estudo mediu-se a permeabilidade hidráulica da membrana antes e depois dos ensaios de recirculação total. A alimentação do módulo apresentava uma temperatura de 19°C, sendo a viscosidade absoluta utilizada no cálculo da resistência da membrana de 2,87E-12 bar.h.

Tabela 6.6 – Determinação da permeabilidade hidráulica e resistência da membrana

ΔP (bar)	J_v (L.m ⁻² .h ⁻¹)
10	7,42
20	16,42
30	25,51
40	34,27
50	43,18
58	50,15
L_p (L.m ⁻² .bar ⁻¹ .h ⁻¹) =	0,89
R_m (m ⁻¹) =	3,92E+14

A permeabilidade hidráulica da membrana comparativamente com a permeabilidade hidráulica obtida na primeira parte do estudo é bastante inferior. Isto acontece porque a permeabilidade depende da temperatura de operação. Na primeira parte do estudo operou-se a 23°C e nesta segunda parte a 19°C. Devido à diminuição da permeabilidade hidráulica, a resistência da

membrana aumentou. Depois da determinação da permeabilidade procedeu-se à execução do primeiro ensaio de recirculação total para a água do furo JK-1.

Tabela 6.7 – Determinação da permeabilidade hidráulica da membrana após o ensaio de recirculação total da água do furo JK-1

ΔP (bar)	J_v ($L.m^{-2}.h^{-1}$)
10	7,75
20	16,25
30	25,36
40	33,64
50	42,31
58	48,18
L_P ($L.m^{-2}.bar^{-1}.h^{-1}$) =	0,85
R_m (m^{-1}) =	4,06E+14

Comparando a tabela 6.10 com a tabela 6.11, observa-se uma pequena diminuição da permeabilidade hidráulica pouco significativa. A existência da acumulação de compostos na superfície da membrana é desprezável.

Tabela 6.8 – Determinação da permeabilidade hidráulica da membrana antes e depois do ensaio de recirculação total da água da rede de incêndios

ΔP (bar)	Antes	Depois
	J_v ($L.m^{-2}.h^{-1}$)	J_v ($L.m^{-2}.h^{-1}$)
10	7,80	7,71
20	16,64	16,69
30	26,19	26,01
40	34,77	34,77
50	44,32	43,93
58	50,45	51,59
L_P ($L.m^{-2}.bar^{-1}.h^{-1}$) =	0,90	0,91
R_m (m^{-1}) =	3,89E+14	3,83E+14

A permeabilidade hidráulica antes e depois do ensaio é constante, não evidenciando perturbações da membrana devido à composição da água da rede de incêndios. Como a composição da água da rede de incêndios varia no tempo, pode acontecer que num certo momento esta apresente alguns compostos que afetem a membrana, como foi o caso na primeira parte do estudo onde a membrana após o ensaio de recirculação total apresentava uma permeabilidade hidráulica inferior à inicial. No entanto, a membrana mostrou ser capaz de recuperar as propriedades iniciais apenas com uma lavagem com água.

Tabela 6.9 - Determinação da permeabilidade hidráulica da membrana antes e depois do ensaio de recirculação total da água de 2º Circuito

ΔP (bar)	Antes	Depois
	J_v (L.m ⁻² .h ⁻¹)	J_v (L.m ⁻² .h ⁻¹)
10	7,80	7,23
20	16,60	16,34
30	25,62	25,80
40	34,82	34,51
50	43,62	42,96
58	50,45	50,19
L_P (L.m ⁻² .bar ⁻¹ .h ⁻¹) =	0,89	0,89
R_m (m ⁻¹) =	3,91E+14	3,91E+14

A água de 2º Circuito é uma água que apresenta teores de algumas espécies que podem afetar negativamente a performance da membrana. Observando a tabela 6.9, a permeabilidade hidráulica após o ensaio de recirculação total manteve-se igual à permeabilidade antes do ensaio, desprezando o fenómeno de *fouling* por parte deste tipo de água.

Anexo VI – Cálculo da permeabilidade e resistência total da membrana durante o ensaio de concentração

Na tabela 6.10 encontra-se representado a força motriz, o fluxo de permeado, a permeabilidade e a resistência da membrana durante o ensaio de concentração da solução de nitrato de cálcio.

Tabela 6.10 – Cálculo da permeabilidade e resistência da membrana durante o ensaio

FC	$\Delta P - \Delta \Pi$ (bar)	J_v (L.m ⁻² .h ⁻¹)	L (L.m ⁻² .bar ⁻¹ .h ⁻¹)	R_{Total} (m ⁻¹)
Alimentação	$\Delta \Pi = 29,63$			$R_m = 3,32E+14$
1,00	28,26	31,14	1,10	3,51E+14
1,03	27,09	31,14	1,15	3,36E+14
1,07	26,11	27,90	1,07	3,62E+14
1,10	25,02	27,02	1,08	3,58E+14
1,14	23,87	26,15	1,10	3,53E+14
1,18	22,75	25,05	1,10	3,51E+14
1,22	21,69	24,39	1,12	3,44E+14
1,27	20,36	22,12	1,09	3,56E+14
1,31	19,26	21,37	1,11	3,49E+14
1,35	18,12	20,36	1,12	3,44E+14
1,42	17,02	18,96	1,11	3,47E+14
1,48	15,88	17,69	1,11	3,47E+14
1,55	14,73	16,12	1,09	3,53E+14
1,62	13,47	14,50	1,08	3,59E+14
1,68	12,15	12,39	1,02	3,79E+14
1,75	11,38	11,82	1,04	3,72E+14
1,81	10,07	10,03	1,00	3,88E+14
1,87	9,00	9,07	1,01	3,84E+14
1,92	7,78	7,97	1,02	3,77E+14
1,97	6,68	6,88	1,03	3,75E+14

Anexo VII – Determinação da rejeição aparente do ensaio de concentração

Com os resultados obtidos após a determinação da condutividade elétrica das amostras recolhidas da alimentação e de permeado procedeu-se ao cálculo da “rejeição” tendo em conta as condutividades elétricas obtidas. Obteve-se uma “rejeição média” de 98,02% e uma “rejeição global” de 96,11%. Este cálculo apresenta uma informação aproximada, tendo em conta que não é correto calcular a rejeição dos sais através das condutividades elétricas.

Tabela 6.11 – Determinação da “rejeição aparente”

Permeado	Condutividade (mS.cm ⁻¹)	Concentrado	Condutividade (mS.cm ⁻¹)	Rejeição (%)	FC
		Alimentação	101,7		
P1	2,5	C1	105,3	97,59	1,00
P2	2,2	C2	105,7	97,89	1,03
P3	2,1	C3	109,5	98,04	1,07
P4	2,1	C4	112,1	98,10	1,10
P5	2,1	C5	115,2	98,15	1,14
P6	2,2	C6	117,5	98,16	1,18
P7	2,2	C7	120,2	98,16	1,22
P8	2,3	C8	123,1	98,17	1,27
P9	2,3	C9	126,2	98,18	1,31
P10	2,4	C10	129,6	98,18	1,35
P11	2,5	C11	133,3	98,15	1,42
P12	2,5	C12	137,6	98,18	1,48
P13	2,6	C13	140,3	98,14	1,55
P14	2,7	C14	143,6	98,12	1,62
P15	2,9	C15	150,1	98,08	1,68
P16	3,0	C16	152,0	98,04	1,75
P17	3,1	C17	156,7	98,04	1,81
P18	3,2	C18	160,0	98,00	1,87
P19	3,3	C19	162,8	97,99	1,92
P20	3,5	C20	165,5	97,92	1,97
P21	3,6	C21	167,9	97,87	2,02
P22	3,7	C22	169,6	97,82	2,06
P23	3,8	C23	171,8	97,79	2,10
P24	3,9	C24	173,3	97,74	2,14
PF	4,0	CF	174,2	97,73	

Média (%) =	98,02
Rejeição Global (%) =	96,11

Anexo VIII – Determinação da rejeição ao ião amônio

A determinação da rejeição do ião amônio pela membrana foi determinada para cada amostra e obteve-se um valor de rejeição médio de 81,28% e um valor de rejeição global de 69,32%.

A membrana apresenta uma seletividade razoável relativamente ao ião amônio.

Tabela 6.12 – Determinação da rejeição ao ião amônio

Amostra	[NH ₄ ⁺] mg.l ⁻¹	Amostra	[NH ₄ ⁺] mg.l ⁻¹	Rejeição (%)	FC
		Alimentação	1079,26		
P1		C1	1138,23		1,00
P2	299,35	C2	1190,38	74,85	1,03
P3	237,28	C3	1097,54	78,38	1,07
P4	223,10	C4	1088,36	79,50	1,10
P5	214,53	C5	1119,27	80,83	1,14
P6	221,24	C6	1135,05	80,51	1,18
P7	221,24	C7	1100,62	79,90	1,22
P8	232,02	C8	1269,56	81,72	1,27
P9	232,67	C9	1266,01	81,62	1,31
P10	232,02	C10	1294,69	82,08	1,35
P11	250,94	C11	1291,07	80,56	1,42
P12	256,63	C12	1324,02	80,62	1,48
P13	266,89	C13	1354,01	80,29	1,55
P14	244,01	C14	1472,66	83,43	1,62
P15	248,84	C15	1628,85	84,72	1,68
P16	246,07	C16	1384,69	82,23	1,75
P17	269,89	C17	1540,14	82,48	1,81
P18	272,93	C18	1514,48	81,98	1,87
P19	272,93	C19	1601,71	82,96	1,92
P20	265,40	C20	1601,71	83,43	1,97
P21	277,56	C21	1693,97	83,61	2,02
P22	300,19	C22	1651,81	81,83	2,06
P23	331,10	C23	1698,72	80,51	2,10
P24	324,68	C24	1746,95	81,41	2,14
P_{Final}	331,10	C_{Final}	1816,79	81,78	

Média (%) =	81,28
Rejeição Global (%) =	69,32

Anexo IX – Determinação da “rejeição aparente” durante os ensaios de recirculação total para os diferentes tipos de água

Na tabela 6.13 encontra-se representado o cálculo da “rejeição aparente” durante o ensaio de recirculação total para a água de furos. A linha da tabela correspondente a A1 e P1 não foi utilizada para o cálculo da percentagem de rejeição média e global representado na tabela 6.14.

Obteve-se uma excelente “rejeição média aparente” de 98,91% e uma excelente “rejeição global aparente” de 99,02%.

Tabela 6.13 – Determinação da “rejeição aparente” para a água de furos

Água do Furo JK1				
Amostras	Condutividade ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	Amostras	Condutividade ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	% Rejeição
Alimentação	1060			
A1	1054	P1	42,9	95,93%
A2	1045	P2	17,3	98,34%
A3	1130	P3	12,3	98,91%
A4	1050	P4	16,4	98,44%
A5	1048	P5	13,3	98,73%
A6	1122	P6	14,3	98,73%
A7	1144	P7	8,9	99,22%
A8	1145	P8	10,2	99,11%
A9	1143	P9	10,7	99,06%
A10	1088	P10	11,1	98,98%
A11	1057	P11	8,9	99,16%
A12	1030	P12	12,6	98,78%
A13	1093	P13	12,6	98,85%
A14	1156	P14	10,8	99,07%
A15	1073	P15	7,8	99,27%
A16	1094	P16	10,4	99,05%
AF	1149			

Tabela 6.14 – Determinação da “rejeição média e global” da água de furos

Rejeição média	98,91%
Rejeição global	99,02%

Na tabela 6.15 encontra-se representado o cálculo da “rejeição aparente” durante o ensaio de recirculação total para a água da rede de incêndios. A linha da tabela correspondente a A1 e P1 não foi utilizada para o cálculo da percentagem de rejeição média e global representado na tabela 6.16.

Obteve-se uma excelente “rejeição média aparente” de 98,88% e uma excelente “rejeição global aparente” de 99,97%.

Tabela 6.15 – Determinação da “rejeição aparente” para a água da rede de incêndios

Água da Rede de Incêndios				
Amostras	Condutividade ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	Amostras	Condutividade ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	% Rejeição
Alimentação	2270			
A1	2310	P1	57,1	97,53%
A2	2320	P2	31,4	98,65%
A3	2200	P3	28,8	98,69%
A4	2220	P4	27,9	98,74%
A5	2350	P5	24,3	98,97%
A6	2270	P6	25,8	98,86%
A7	2340	P7	25,6	98,91%
A8	2190	P8	26,3	98,80%
A9	2200	P9	24,2	98,90%
A10	2250	P10	22,1	99,02%
A11	2160	P11	23,9	98,89%
A12	2260	P12	23,6	98,96%
A13	2230	P13	24	98,92%
A14	2230	P14	22,1	99,01%
A15	2260	P15	23,3	98,97%
AF	2200			

Tabela 6.16 – Determinação da “rejeição média e global” da água da rede de incêndios

Rejeição média	98,88%
Rejeição global	98,97%

Na tabela 6.17 encontra-se representado o cálculo da “rejeição aparente” durante o ensaio de recirculação total para a água de 2º circuito. A linha da tabela correspondente a A1 e P1 não foi utilizada para o cálculo da percentagem de rejeição média e global representado na tabela 6.18.

Obteve-se uma excelente “rejeição média aparente” de 98,59% e uma excelente “rejeição global aparente” de 98,2%.

Tabela 6.17 – Determinação da “rejeição aparente” para a água de 2º circuito

Água do 2º Circuito				
Amostras	Condutividade ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	Amostras	Condutividade ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	% Rejeição
Alimentação	2250			
A1	2510	P1	57,8	97,70%
A2	2530	P2	32,7	98,71%
A3	2320	P3	31,5	98,64%
A4	2480	P4	29,6	98,81%
A5	2520	P5	32,2	98,72%
A6	2330	P6	29,3	98,74%
A7	2550	P7	31,2	98,78%
A8	2560	P8	31,9	98,75%
A9	2580	P9	33,8	98,69%
A10	2410	P10	35,8	98,51%
A11	2350	P11	34,9	98,51%
A12	2340	P12	38,6	98,35%
A13	2560	P13	39,8	98,45%
A14	2590	P14	40,3	98,44%
A15	2400	P15	40,7	98,30%
A16	2610	P16	40,4	98,45%
AF	2600			

Tabela 6.18 – Determinação da “rejeição média e global” da água de 2º circuito

Rejeição média	98,59%
Rejeição global	98,20%